



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS DO MAR
CURSO DE OCEANOGRAFIA**

AGDA RAQUEL FACUNDO DA SILVA

**FLUXOS DE CO₂ NA INTERFACE AR-ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE
(CE)**

FORTALEZA

2016

AGDA RAQUEL FACUNDO DA SILVA

FLUXOS DE CO₂ NA INTERFACE AR-ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE
(CE)

Monografia apresentada ao Curso de Oceanografia do Instituto de Ciências do Mar (LABOMAR) da Universidade Federal do Ceará, como requisito à obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Rozane Valente Marins

Co-orientadora: Msc. Andrea da Consolação de O. Carvalho.

FORTALEZA

2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S578f Silva, Agda Raquel Facundo da.
Fluxos de CO₂ na interface ar-água do estuário do Rio Jaguaribe (CE)/ Agda Raquel Facundo da Silva. – 2016.
67 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Instituto de Ciências do Mar, Curso de Oceanografia, Fortaleza, 2016.

Orientação: Profa. Dra. Rozane Valente Marins.

Coorientação: Ma. Andrea da Consolação de Oliveira Carvalho.

1. Pressão parcial. 2. Dióxido de Carbono. 3. Fluxos ar-água. 4. Estado Trófico. I. Título.

CDD 551.46

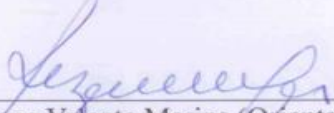
AGDA RAQUEL FACUNDO DA SILVA

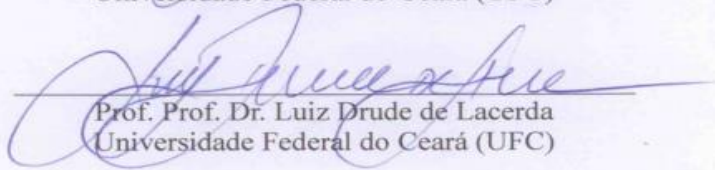
FLUXOS DE CO₂ NA INTERFACE AR-ÁGUA DO ESTUÁRIO DO RIO JAGUARIBE
(CE)

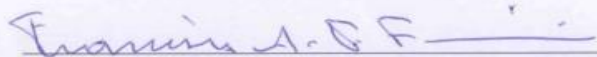
Monografia apresentada ao curso de Oceanografia, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial de obtenção do Título de Bacharel em Oceanografia.

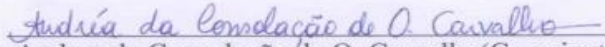
Aprovada em: 05.07/2016.

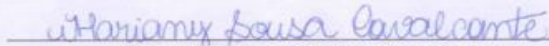
BANCA EXAMINADORA


Prof.ª Dr.ª Rozane Valente Marins (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Prof. Prof. Dr. Luiz Drude de Lacerda
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Dr. Francisco de Assis Tavares Ferreira da Silva
Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)


Msc. Andrea da Consolação de O. Carvalho (Co-orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)


Msc. Mariany Sousa Cavalcante
Universidade Federal do Ceará (UFC)

À minha mãe, Cicera Facundo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e a Rede Clima, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

À Prof^ª. Dr^ª. Rozane Valente Marins, pela excelente orientação e por todo o apoio.

À minha co-orientadora, Andrea da Consolação pela sua paciência ao me ensinar tudo o que eu atualmente sei sobre o CO₂.

Às doutorandas Isabel Cristina da Silva Araujo e Mariany Sousa Cavalcante pelo auxílio com as análises de clorofila *a* e fósforo.

Ao bolsista Bruno Arlindo pela colaboração na campanha de Julho/2015 com o equipamento do CO₂.

Aos meus amigos de laboratório, Samara e Yuri, por compartilharem dos mesmos desesperos.

Aos meus amigos Taynara, Manuel, Larissa, Suyara, Jennifer, Thamila e Igor por dividirem seus dias comigo estando fisicamente presentes ou não. Por presenciarem meu desespero pré-formatura, por sempre me ajudarem e por me fazerem sentir em casa em qualquer lugar que eu esteja.

Ao meu namorado, Michael por sua paciência, apoio e amor incondicionais.

A toda minha família por acreditarem no meu sonho e me deixarem ir atrás dele, em especial minha madrinha, Valdete Facundo; minha avó, Agueda Facundo; meus irmãos Daniel e Samuel e minha mãe, Cicera Facundo.

Amo todos vocês.

RESUMO

As atividades humanas provocaram um aumento exponencial das concentrações atmosféricas de CO₂, sendo esta uma preocupação ambiental atual devido ao seu impacto no clima futuro e nos oceanos. A absorção oceânica de CO₂ tem que ser avaliada através dos fluxos observados entre o oceano e a atmosfera. A medição de tais fluxos se dá através do parâmetro da pressão parcial de CO₂, sendo esta uma forma de estimar as mudanças na concentração de CO₂ nos oceanos. Outros parâmetros, como a alcalinidade total, o carbono total e o pH, podem ser utilizados para estimar a pressão parcial e os fluxos de CO₂ de forma indireta. O presente estudo quantificou de forma direta e indireta a pressão parcial e estimou os fluxos de CO₂ emitidos pelo o estuário do Rio Jaguaribe (Ceará, Brasil) para a atmosfera. As águas do estuário e dos canais de mangue apresentaram concentrações de clorofila *a* que variaram respectivamente entre 0,95 – 2,25 µg.L⁻¹ e 2,68 – 51,62 µg.L⁻¹. As concentrações de fósforo variaram entre 0,027 – 0,138 µg.L⁻¹ no canal principal e entre 0,061 – 0,249 µg.L⁻¹ no canal do Cumbe. De forma geral, o canal principal foi classificado como ultraoligotrófico, enquanto o canal de mangue foi classificado como oligotrófico, mesotrófico e supereutrófico, a depender da posição e da hora da coleta dentro do canal. Os valores de pressão parcial de CO₂ obtidos através do método direto variaram entre 400,7 e 1694,1 µatm. Os valores estimados pelo método indireto variaram entre 705,95 a 1927,16 µatm. O estuário foi caracterizado como uma fonte de CO₂ para a atmosfera, emitindo em média, ao se comparar as duas campanhas, +142,02 ± 92,78 mmol.m⁻².d⁻¹. Seu estado trófico influenciou de forma positiva a emissão de CO₂. A comparação entre os resultados da pressão parcial de CO₂, obtidos por meio dos métodos direto e indireto, demonstrou uma possível superestimação (> 49%) dos dados por parte do método indireto corroborando com outros estudos em região estuarina. No entanto, é necessário avaliar de forma simultânea a variabilidade entre as medidas em tempo real e as estimativas dos fluxos para a certificação destes resultados, pois modificações de salinidade e temperatura obtidas para as diferentes campanhas podem contribuir para esta superestimativa.

Palavras-chave: Pressão parcial. Dióxido de carbono. Fluxos ar-água. Estado trófico. Rio Jaguaribe.

ABSTRACT

Human activities have caused an exponential increase in atmospheric concentrations of CO₂, which is a current environmental concern because of its impact on future climate and on the oceans. The oceanic uptake of CO₂ has to be assessed by observed flows between the ocean-atmosphere surface layer. The measurement of such flows is through the parameter of partial pressure of CO₂, which is a way of estimating the changes in the concentration of CO₂ in the oceans. Other parameters, such as the total alkalinity, total carbon and pH, can be used to indirectly estimate the partial pressure of CO₂ and its flows. This study quantified the partial pressure and the flows of CO₂ emitted by the Jaguaribe River estuary (Ceará, Brazil) to the atmosphere, both directly and indirectly. The estuarine waters and the mangrove channels showed chlorophyll *a* concentrations ranging respectively between 0.95 – 2.25 µg.L⁻¹ and 2.68 – 51.62 µg.L⁻¹. Phosphorus concentrations ranged from 0.027 – 0.138 µg.L⁻¹ in the main channel and between 0.061 – 0.249 µg.L⁻¹ in Cumbe channel. In general, the main channel was classified as ultra-oligotrophic, while the mangrove channel was classified as oligotrophic, mesotrophic and super-eutrophic depending on location and time of samples collection within the channel. The partial pressure of CO₂ values obtained through the direct method ranged between 400.7 to 1694.1 µatm. The concentrations estimated by the indirect method ranged from 705.95 to 1927.16 µatm. The estuary was characterized as a source of CO₂ to the atmosphere, emitting, on average, when comparing the two campaigns, of $+142.02 \pm 92.78$ mmol.m⁻².d⁻¹. Its trophic state positively influenced the emission of CO₂. The comparison between the results of partial pressure of CO₂ obtained through direct and indirect methods, demonstrated a possible overestimation (> 49%) of the data by the indirect method corroborating other studies that have been conducted in estuarine areas. However, it is necessary to assess simultaneously the variability between the measurements in real time and the estimates of the flows for the certification of these results, because salinity and temperature changes obtained in different campaigns can contribute to this overestimation.

Keywords: Partial pressure. Carbon dioxide. Air-water fluxes. Trophic state. Jaguaribe River.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Diagrama simplificado do ciclo global do carbono. Os estoques em azul estão em petagramas (PgC) e os fluxos vermelhos em petagramas por ano ($\text{PgC}\cdot\text{ano}^{-1}$) 14
- Figura 2. Bacia hidrográfica do Rio Jaguaribe, destacando a área de estudo deste trabalho. ..21
- Figura 3. Médias mensais de precipitação observada ao longo dos anos de 2006 a 2015 (em azul) com seu desvio padrão associado. Destaque para o volume de chuvas observado em 2015 (em vermelho).23
- Figura 4. Mapa de amostragem das campanhas de Julho/2015 (linha em amarelo) e de Novembro/2015 (pontos numerados em vermelho) (a); destacando-se a situação do mangue no Canal do Amor em Julho/2015 (b) e do mangue seco no Canal do Cumbe durante a campanha de Julho/2015 (c).26
- Figura 5. Valores dos padrões certificados e medidos pelo aparelho durante (a) campanhas realizadas na plataforma continental adjacente ao estuário do Rio Jaguaribe em 2014 por Carvalho (2015) e (b) campanhas realizadas no presente estudo.27
- Figura 6. Instrumento de medição do pCO_2 , com destaque (a) no Licor, (b) nos equilibradores e (c) no termosalinômetro SBE 21.28
- Figura 7. Sistema de titulação automático para alcalinidade total de Dickson.33
- Figura 8. Variação espacial de salinidade onde (a) ilustra os valores obtidos nos Canais do Amor e do Cumbe assim como aqueles obtidos durante o deslocando do barco no sentido foz à montante; (b) ilustra o movimento no sentido contrário, montante à foz.38
- Figura 9. Perfis de temperatura percorrendo o estuário do Rio Jaguaribe indo no sentido foz à montante (a) e no sentido montante à foz (b).38
- Figura 10. Distribuição espacial da pCO_2 (a) nos canais secundários; (b) durante o deslocamento em direção à montante; e (c) durante o deslocamento em direção à foz.40
- Figura 11. Relação entre a pCO_2 e a salinidade no canal principal do estuário do Rio Jaguaribe.41
- Figura 12. Distribuição espacial da fCO_2 (a) nos canais secundários; (b) durante o deslocamento em direção à montante; e (c) durante o deslocamento em direção à foz.43
- Figura 13. Diferentes valores de fluxo para a campanha de julho/2015 obtidos a partir de diferentes formas de se calcular k.44

Figura 14. Variações de fluxo ao longo de transectos realizados no sentido foz à montante (a) e no sentido montante à foz (b),	45
Figura 15. Perfis de distribuição ao longo das estações de coleta de salinidade (a) e temperatura (b) em superfície (Sup) e em profundidade (Fun).....	46
Figura 16. Perfis de distribuição ao longo das estações de coleta de pH (a) e OD (b) em superfície (Sup) e em profundidade (Fun).	47
Figura 17. Distribuição linear da alcalinidade total com a salinidade, sendo destacado em vermelho os dados de A_T em superfície e em preto, A_T em profundidade no canal principal do estuário. Também estão destacados os dados de A_T para o canal do Cumbe, em superfície (verde) e em profundidade (em magenta).	48
Figura 18. Distribuição das concentrações de clorofila a em superfície ao longo das estações de coleta.....	49
Figura 19. Variações nas concentrações de fósforo total (T-PO ₄), dissolvido reativo (D-PO ₄) e particulado (Part-PO ₄) em superfície e em profundidade entre os pontos amostrais do estuário do Rio Jaguaribe.	50
Figura 20. (a) Distribuição superficial do oxigênio dissolvido (OD), e do fósforo dissolvido reativo (D-PO ₄). (b) Regressão linear entre D-PO ₄ e OD para o canal principal do estuário.	51
Figura 21. Resultados dos IET obtidos no estuário do Rio Jaguaribe.	52
Figura 22. Análise de agrupamento dos dados do canal principal do estuário do Rio Jaguaribe. O eixo vertical simboliza a distância de ligação, que é inversamente proporcional à similaridade dos dados.	53
Figura 23. Análise de agrupamento dos dados do canal do Cumbe.	54
Figura 24. Distribuição da pCO ₂ no canal principal do estuário e no canal do Cumbe.	55
Figura 25. Distribuição dos valores do índice do estado trófico e da pCO ₂ ao longo das estações de coleta.	56
Figura 26. Comparação dos dados de fluxo para a campanha de Novembro/2015 através do uso de diferentes equações para obtenção de k.	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Erros estimados nos cálculos dos parâmetros do sistema carbonato utilizando diferentes variáveis.....	16
Tabela 2. Tipos de métodos utilizados nas duas campanhas, destacando-se os locais e parâmetros amostrados.	25
Tabela 3. Comparação entre as diferentes formas de calcular a velocidade de transferência do gás parametrizado para o número de Schmidt.....	32
Tabela 4. Horários de mudança da maré para o Porto de Areia Branca-Termisa (RN), assim como os horários ajustados segundo Dias et al. (2005) e suas respectivas alturas de maré para o dia 15 de Julho de 2015.	37
Tabela 5. Resumo dos coeficientes de correlação e determinação para os dados de pCO ₂ em relação à salinidade ao longo do canal principal do estuário e nos canais secundários.	42
Tabela 6. Comparação histórica das concentrações de fosfato no estuário do Rio Jaguaribe ..	51
Tabela 7. Limites para diferentes níveis de estado trófico segundo o sistema de classificação proposto por Lamparelli (2004).	52
Tabela 9. Variações mínimas e máximas de pCO ₂ de alguns estuários ao redor do mundo.....	59

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. Sistema carbonato nos oceanos.....	15
1.2. Parâmetros do sistema carbonato.....	15
1.3. CO ₂ e as zonas costeiras	16
2. OBJETIVOS	20
2.1. Gerais	20
2.2. Específicos	20
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	21
3.1. Área de estudo	21
3.2. Amostragem.....	24
3.3. Medição da pCO ₂	26
3.3.1. Medição direta de pCO ₂	27
3.3.2. Medição indireta de pCO ₂	30
3.3.3. Dados de Vento	30
3.3.4. Cálculo do Fluxo de CO ₂ (FCO ₂) na interface Ar-Água	30
3.4. Parâmetros hidroquímicos	32
3.4.1. Alcalinidade total.....	32
3.4.2. Clorofila <i>a</i>	33
3.4.3. Fósforo.....	34
3.4.4. Índice do Estado Trófico	35
3.5. Análise estatística	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
4.1. Resultados da campanha de Julho/2015	37
4.1.1. Salinidade e Temperatura	37
4.1.2. Pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂).....	39
4.1.3. Fluxos de CO ₂ (FCO ₂).....	43
4.2. Resultados da campanha de Novembro/2015	46
4.2.1. Salinidade, Temperatura	46
4.2.2. pH, Oxigênio dissolvido (OD) e Alcalinidade total (A _T)	46
4.2.3. Clorofila <i>a</i> (Cl- <i>a</i>) e Fósforo.....	49
4.2.4. Índice do Estado Trófico	52

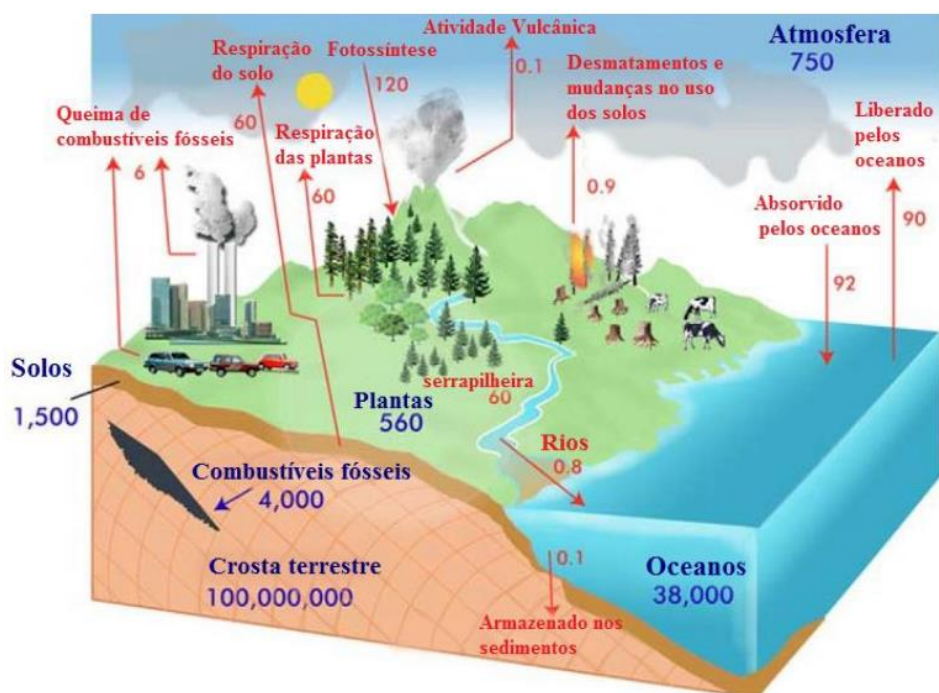
4.2.5. Pressão parcial de CO ₂ (pCO ₂).....	53
4.2.6. Fluxos de CO ₂ (FCO ₂).....	57
4.3. Comparação entre os métodos diretos e indiretos.....	58
5. CONCLUSÃO.....	60
REFERÊNCIAS	61

1. INTRODUÇÃO

As atividades humanas, principalmente a queima de combustíveis fósseis e o desmatamento, aumentaram a emissão de gases do efeito estufa consideravelmente (DONEY *et al.* 2009; Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas – IPCC, 2014; SIEGENTHALER; SARMIENTO, 1993). O aumento rápido e recente das concentrações atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂) desde a Revolução Industrial, de 277 partes por milhão (ppm) em 1750 para 397,15ppm em 2014 (Le QUÉRE *et al.* 2015), é uma das maiores preocupações ambientais da atualidade devido ao seu potencial de alteração do clima futuro, uma vez que causa perturbações na transferência do CO₂ entre seus diversos reservatórios.

O maior reservatório global de carbono é a crosta terrestre, no entanto, os processos biogeoquímicos de transferência de carbono que ocorrem neste reservatório são de longo prazo. O oceano é o segundo maior reservatório global de carbono, onde as trocas são realizadas mais rapidamente, além de ser o maior sumidouro de carbono antropogênico proveniente da atmosfera. O CO₂ é trocado entre a atmosfera e os oceanos através da transferência gasosa na interface ar-água e entre a biota e outros reservatórios através dos processos de respiração e fotossíntese. (SIEGENTHALER; SARMIENTO, 1993) (Figura 1).

Figura 1. Diagrama simplificado do ciclo global do carbono. Os estoques em azul estão em petagramas (PgC¹) e os fluxos vermelhos em petagramas por ano (PgC.ano⁻¹)



Fonte: Carvalho (2015)

¹1 petagrama de carbono por ano é equivalente a 10¹⁵ gramas de carbono por ano

1.1. Sistema carbonato nos oceanos

A química do carbono nos oceanos é controlada por uma série de reações (Equação 1):



A troca de gás na interface ar-água faz com que o CO_2 na superfície dos oceanos esteja em equilíbrio com os níveis atmosféricos em uma escala temporal de aproximadamente um ano. Uma vez dissolvido na água, o CO_2 gasoso reage para formar o ácido carbônico (H_2CO_3), que pode se dissociar, liberando íons de hidrogênio, na forma de bicarbonato (HCO_3^-) ou carbonato (CO_3^{2-}). Aproximadamente 90% do carbono inorgânico se encontra sob a forma de íon bicarbonato, 9% está na forma de íon carbonato e apenas 1% se encontra na forma de CO_2 dissolvido. Assim a adição de CO_2 na água aumenta as concentrações de CO_2 aquoso, bicarbonato e de íons de hidrogênio, o que diminui o pH^2 (DONEY *et al.* 2009).

Caldeira e Wickett (2003) simularam o efeito da entrada de CO_2 no oceano através da queima de combustíveis fósseis e concluíram que quando a adição de CO_2 ocorre de forma rápida (em um período de tempo menor que 10^4 anos), o pH dos oceanos reage de forma mais sensível. Entretanto, quando as mudanças ocorrem em um intervalo de tempo maior que 10^5 anos, reações de tamponamento ocorrem com minerais carbonáticos reduzindo a sensibilidade do pH às mudanças.

A absorção de CO_2 por parte do oceano tem resultado na acidificação dos mesmos. O pH das águas superficiais diminuiu em 0,1, o que corresponde a um aumento de 26% na acidez. Entre 1750 e 2011 as emissões cumulativas de CO_2 antropogênico para a atmosfera foram de 2040 ± 310 PgC. Aproximadamente 40% dessas emissões permaneceram na atmosfera (880 ± 35 PgC), o restante está armazenado na terra (plantas e solos) e no oceano. O oceano absorveu aproximadamente 30% do CO_2 antropogênico emitido, causando decréscimo do pH das águas oceânicas (IPCC, 2014).

1.2. Parâmetros do sistema carbonato

O aumento das concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID) nos oceanos é de difícil medição porque o aumento anual é pequeno comparado à variabilidade regional e temporal. Por isso, a absorção oceânica de CO_2 deve ser avaliada utilizando-se modelos de ciclagem de carbono na interface oceano-atmosfera, onde os fluxos de CO_2 são impulsionados pela diferença entre pressões parciais de CO_2 (pCO_2) (SIEGENTHALER; SARMIENTO,

² pH mede a concentração de íons de H^+ em solução; $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$

1993). Logo, a $p\text{CO}_2$ é um importante parâmetro a ser medido e deve ser convertido à fugacidade do CO_2 ($f\text{CO}_2$), uma vez que o CO_2 não se comporta como um gás ideal, antes de ser utilizado nos cálculos de fluxo.

O sistema carbonato é definido por quatro parâmetros, sendo eles: pH, $f\text{CO}_2$, carbono total (TCO_2) e alcalinidade total (A_T). Ao se determinar dois parâmetros, e conhecendo-se a salinidade e a temperatura, os demais parâmetros podem ser calculados utilizando-se relações termodinâmicas. Os erros associados a cada tipo de medida são listados na Tabela 1, onde, por exemplo, as formas mais precisas para calcular $f\text{CO}_2$ baseiam-se em utilizar dados de pH- TCO_2 ou dados de pH- A_T (MILLERO *et al.* 1993).

Tabela 1. Erros estimados nos cálculos dos parâmetros do sistema carbonato utilizando diferentes variáveis.

Dados de entrada	Parâmetro pretendido			
	pH	A_T	TCO_2	$f\text{CO}_2$
pH- A_T	–	–	±3,8	±2,1
pH- TCO_2	–	±2,7	–	±1,8
pH- $f\text{CO}_2$	–	±21	±1,8	–
$f\text{CO}_2$ - A_T	±0,0025	±3,4	–	–
$f\text{CO}_2$ - TCO_2	±0,0026	–	±3,2	–
TA- TCO_2	±0,0062	–	–	±5,7

Fonte: adaptado de Millero *et al.* (1993)

Na maioria dos casos, a $f\text{CO}_2$ é calculada a partir de dados de pH- A_T (FRANKIGNOULLE; BORGES, 2001), uma vez que esses parâmetros possuem baixo custo associado à sua obtenção, além de serem rotineiramente medidos por diversas agências ambientais, constituindo uma grande base de dados, e apresentarem um baixo erro associado ao cálculo.

1.3. CO_2 e as zonas costeiras

As zonas costeiras interagem com os continentes, os oceanos, a atmosfera, a biota e os sedimentos, o que resulta em grande heterogeneidade espacial e temporal dos fluxos de carbono nessas regiões. Apesar de constituírem menos de 0,5% do volume total dos oceanos e pouco mais de 7% da área superficial dos oceanos, da qual apenas 0,2% representam áreas estuarinas, as regiões costeiras têm um papel importante na ciclagem biogeoquímica oceânica, tendo um grande fluxo de carbono e nutrientes quando comparado com sua área superficial (BAUER *et al.*, 2013; BORGES, 2005; CHEN, BORGES, 2009; CHEN *et al.*, 2013).

Essas áreas são responsáveis por 14-30% da produção primária dos oceanos, 80% da deposição da matéria orgânica e 50% da deposição de carbonato de cálcio. As zonas costeiras são as áreas mais impactadas dentre os ecossistemas marinhos, uma vez que aproximadamente 37% da população mundial vive a menos de 100 km do litoral (GATTUSO; FRANKIGNOULLE; WOLLAST, 1998).

A eutrofização, apesar de ser um processo natural de aumento das concentrações de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo) de um corpo d'água, tem sido intensificada devido às atividades humanas em zonas costeiras. Como resultado desse impacto, podem ser observadas, baixas concentrações de oxigênio dissolvido na coluna d'água, *blooms* de algas tóxicas, assim como influências negativas sob o uso comercial dos estuários e zonas costeiras (CLEMENT; BRICKER; PIRHALLA, 2001).

O fósforo existe nos oceanos na forma de ácidos ortofosfóricos (H_3PO_4). Cerca de 10% do fósforo inorgânico presente na água do mar está sob a forma de ortofosfato (PO_4^{3-}), estando o restante presente sob a forma de hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) (KOROLEFF, 1999). O fósforo de origem antrópica presente em estuários pode estar sob a forma de dihidrogenofosfato de cálcio (presente em fertilizantes – $Ca(H_2PO_4)_2$) ou de ortofosfato e fosfatos inorgânicos condensados dos esgotamentos sanitários não tratados (MARINS; PAULA FILHO; ROCHA, 2007).

Segundo Eschrique (2007), a inexistência ou deficiência de tratamento de efluentes urbanos nas cidades da região estuarina do rio Jaguaribe, área foco deste estudo, constituem a fonte antrópica que mais contribui com o percentual de fósforo presente no estuário do Rio Jaguaribe.

Altas concentrações de fósforo na bacia de drenagem do estuário representam um alto potencial para eutrofização, o que pode influenciar a transferência de CO_2 na interface ar-águas estuarinas de forma a favorecer a fixação de CO_2 pelo fitoplâncton durante o processo de fotossíntese (COTOVICZ Jr *et al.* 2015) ou pode favorecer o metabolismo heterotrófico do estuário, aumentando o fluxo de emissão do CO_2 por parte das águas estuarinas (WALLACE *et al.* 2014).

A clorofila *a* é o pigmento fotossintético mais importante estando presente em todos os grupos vegetais. A concentração de clorofila *a* é um *proxy* utilizado para estimar a biomassa de fitoplâncton vivo presente nas águas naturais (VARELA; MASSA, 1981).

Carlson (1977) desenvolveu uma forma de classificar numericamente o grau de trofia de ambientes lênticos (lagos), através do Índice do Estado Trófico (IET), calculado a partir de dados da qualidade da água através do enriquecimento de nutrientes (clorofila *a*, fósforo total

e transparência das águas). Lamparelli (2004) apresentou uma variação do cálculo do IET de Carlson para ambientes lóticos (rios, estuários).

Na maioria dos sistemas estuarinos estudados por Borges e Abril (2011), a concentração CO₂ das águas é superior à da atmosfera. Chen e Borges (2009) propuseram uma classificação segundo a qual as plataformas continentais agem como sumidouros e os ecossistemas costeiros (estuários, mangues, marismas, etc.) agem como fontes de CO₂ atmosférico. Bauer *et al.* (2013) estimaram que as emissões estuarinas variam na ordem de 0,2-0,4 PgC.ano⁻¹.

Observa-se um declínio nos valores de emissões estuarinas em estudos mais recentes, o que provavelmente não se deve a uma diminuição real dos valores, mas a uma melhor estimativa de variáveis que afetam os cálculos das emissões, como por exemplo, à determinação mais precisa da área superficial dos estuários³. Além disso, diferenças no uso de equações e constantes que transformam as medidas de fração molar do CO₂ (xCO₂) em pressão parcial do CO₂ têm evoluído como será discutido na metodologia e em resultados deste estudo.

Esses valores de emissão estuarina seriam equivalentes à absorção do CO₂ por parte das plataformas continentais, que é da ordem de 0,33-0,36 PgC.ano⁻¹ (CHEN; BORGES, 2009). Enquanto isso, o fluxo total de absorção dos oceanos estimado por Takahashi *et al.* (2009) é da ordem de $2,0 \pm 1,0$ PgC.ano⁻¹ para o ano de 2000. No entanto, essas estimativas são baseadas em dados espaciais restritos, a maior parte das regiões onde os fluxos estuarinos de CO₂ foram medidos está localizada nas costas da Europa, Ásia, Índia e leste da América do Norte (LARUELLE *et al.*, 2010).

Os fluxos de CO₂ entre o ar e a água podem também ser influenciados pelas características físicas dos estuários, particularmente com respeito à ocorrência de estratificação vertical e ao tempo de residência da massa d'água. Ecossistemas de água doce geralmente são caracterizados por altos valores de pCO₂, assim a entrada de água doce com um alto conteúdo de CO₂ pode contribuir para as emissões de CO₂ de estuários (BORGES; ABRIL, 2011).

Nesse contexto, o estudo do comportamento de estuários em regiões tropicais, com relação aos fluxos de CO₂ na interface ar-água é crucial, uma vez que não há estudos suficientes sobre o comportamento dessas zonas na costa brasileira. Além disso, busca-se

³ Em estudo realizado por Borges, Delille e Frankignoulle em 2005, a emissão de CO₂ a partir de estuários foi estimada em 0,34 PgC.ano⁻¹. Laruelle *et al.* estimaram em 2010 que a emissão de CO₂ para a atmosfera a partir dos estuários é da ordem de $0,27 \pm 0,23$ PgC.ano⁻¹. Em estudo mais recente conduzido por Cai em 2011, os valores de emissão foram de aproximadamente 0,25 PgC.ano⁻¹.

determinar qual o parâmetro abiótico (salinidade ou temperatura) mais importante no controle dos fluxos no estuário do Rio Jaguaribe, assim como avaliá-los em relação ao estado trófico do estuário.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

Este trabalho teve como principal objetivo realizar treinamento no equipamento de medição contínua de $p\text{CO}_2$ desenvolvido no Brasil, para posterior quantificação dos fluxos de CO_2 na interface ar-água em um estuário da região nordeste do Brasil, caracterizando-o de acordo com seu comportamento como fonte ou sumidouro de CO_2 atmosférico.

2.2. Específicos

- 2.2.1. Realizar campanhas distintas para medir diretamente a $p\text{CO}_2$ e para estimá-la a partir do método indireto, ambas em água estuarina da região costeira equatorial;
- 2.2.2. Medir os teores de fósforo e clorofila *a* para determinar o estado trófico das águas estuarinas e investigar a importância do mesmo sob o ponto de vista da emissão de CO_2 para a atmosfera;
- 2.2.3. Identificar os principais fatores que afetam a transferência de CO_2 no estuário do Rio Jaguaribe;
- 2.2.4. Comparar resultados de $p\text{CO}_2$ obtidos a partir de medidas diretas e indiretas;
- 2.2.5. Comparar fluxos calculados com diferentes fórmulas e parametrizações do coeficiente de solubilidade (*k*).

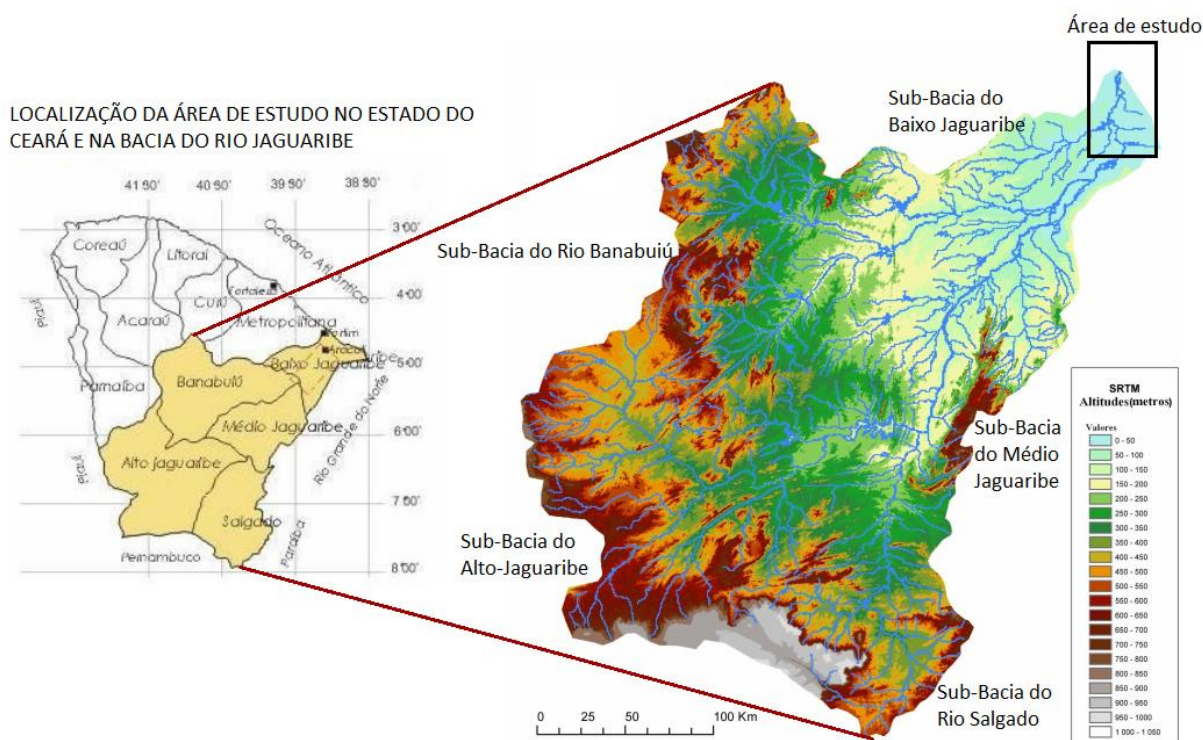
3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Área de estudo

O estuário do Jaguaribe encontra-se no litoral leste do Estado do Ceará, distante aproximadamente 125 km de Fortaleza, englobando os municípios de Fortim, Aracati e Itaiçaba. O estuário do Rio Jaguaribe desagua no oceano Atlântico Equatorial, em uma região com predominância de praias do tipo arenosas com falésias marinhas e um campo de dunas na margem leste (PAULA; MORAIS; PINHEIRO; 2006).

A bacia de drenagem do Rio Jaguaribe (Figura 2) ocupa cerca de 50% do território cearense, sendo subdividida em cinco sub-bacias: Alto Jaguaribe, Salgado, Médio Jaguaribe, Banabuiú e Baixo Jaguaribe (ANDRADE *et al.*, 2014). A área total de drenagem do Rio Jaguaribe é de 72.043 km², destes, 6.875 km² correspondem à área de drenagem da sub-bacia do Baixo Jaguaribe, área de interesse do presente estudo, ocupando aproximadamente 4,64% do território cearense (COSTA, 2009; MARINS *et al.*, 2003).

Figura 2. Bacia hidrográfica do Rio Jaguaribe, destacando a área de estudo deste trabalho.



Fonte: adaptado de Maia (2005).

Dentre os mais importantes açudes que existem na bacia, destacam-se os açudes Castanhão, Orós e Banabuiú. Segundo Moraes *et al.* (2008), estes açudes juntamente com o açude Cedro, represam cerca de 70% do total de água fluvial da bacia. O represamento

diminuiu a descarga hídrica média do Rio Jaguaribe, que é estimada entre 20 a 60 m³.s⁻¹. Dias *et al.* (2009) apresentam uma estimativa semelhante, segundo a qual após a conclusão do açude Castanhão, a vazão média do Rio Jaguaribe foi regularizada para 57 m³.s⁻¹, o que, juntamente com o fato da região ser de mesomarés com amplitude de 2,8 m, favorece a intrusão salina nas águas interiores do rio (MARINS *et al.*, 2003).

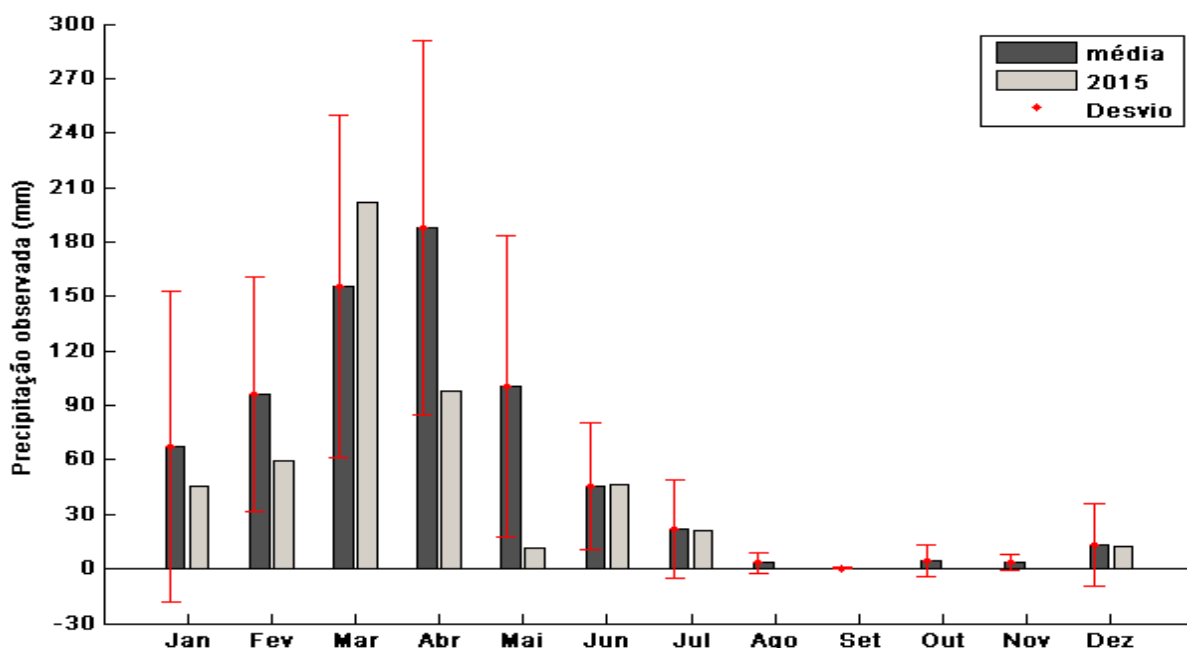
Em um estudo anterior realizado no estuário do Jaguaribe, foi determinado que o tempo de residência das águas estuarinas apresenta dependência quanto à variabilidade climática, não ultrapassando 3 horas na estação seca enquanto na estação chuvosa o período máximo foi de 12 horas, evidenciando assim que mesmo com maior aporte de água doce, o rio não apresentou competência de massa de água suficiente para romper as forçantes marinhas atuantes na região (DIAS *et al.* 2007).

As marés da região podem ser classificadas como ondas semi-diurnas, com ocorrência de duas preamares e duas baixa-mares de amplitudes desiguais. Segundo Dias (2007), isso faz com que as variações de altura de maré progridam estuário acima, aumentando o atrito e o fluxo do rio para o mar. Dias *et al.* (2005) compararam a curva de maré ideal obtida a partir de dados da tábua de maré do porto mais próximo ao estuário do Rio Jaguaribe, o porto de Areia Branca-Termisa (Rio Grande do Norte), constatando uma defasagem de duas horas entre os picos de maré alta ideal e medida, e de três horas entre os picos de maré baixa ideal e medida.

Além disso, o estuário do rio Jaguaribe é bem misturado durante a maior parte do ano, não havendo estratificação térmica e/ou salina que sejam significativas (MARINS *et al.*, 2003), sendo a precipitação média mensal anual observada para o período entre 2006 e 2015, de 58,29 mm (Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos – FUNCEME, 2015).

A região do Baixo Jaguaribe apresenta dois períodos distintos com relação ao clima, sendo um longo e seco (junho a dezembro) e um curto e chuvoso (janeiro a maio). A Figura 3 ilustra as médias mensais de precipitação observada na região ao longo dos últimos 10 anos e seu desvio padrão associado, com destaque para a média mensal do ano de 2015.

Figura 3. Médias mensais de precipitação observada ao longo dos anos de 2006 a 2015 (em azul) com seu desvio padrão associado. Destaque para o volume de chuvas observado em 2015 (em vermelho).



Fonte: FUNCEME, 2015

A precipitação média mensal nos anos de 2008, 2009 e 2011 foi alta em relação aos demais anos considerados, especialmente quando comparados com os anos de 2010, 2012 e 2013 que foram anos mais secos.

Silva, Mendes e da Silva (2015) afirmam que no ano de 2011, ocorreu a junção de diferentes escalas climáticas que promoveram uma maior precipitação, sendo elas a escala sazonal, o El Niño Oscilação Sul, o Dipolo do Atlântico e o ciclo de manchas solares. Já os anos de 2010, 2012 e 2013 foram anos considerados secos, e os autores notaram uma falta de interação entre fenômenos de diversas escalas, favorecendo a falta de chuva.

O último censo realizado na região pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) estimou uma população total de 96.334 habitantes para o ano de 2015, para os municípios de Fortim, Aracati e Itaiçaba (IBGE, 2010). Segundo dados do governo do estado do Ceará, fornecidos pelo Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará (IPECE 2014, 2015), os municípios de Fortim e Itaiçaba não contavam com cobertura urbana de esgoto até o ano de 2014, já o município de Aracati possuía uma taxa de cobertura urbana de esgoto de 6,65% para o ano de 2013.

Paula, Morais e Pinheiro (2006) indicam que os manguezais do Rio Jaguaribe vêm sendo alvo de intensas transformações devido a atividades econômicas, com destaque para a carcinicultura, que predomina em termos de área e importância econômica na bacia do

estuário do Rio Jaguaribe, sendo assim o principal tensor de impactos de origem antrópica, contribuindo com o lançamento de rejeitos dos viveiros no sistema estuarino sem prévio tratamento.

A Bacia do Baixo Jaguaribe contava com 129 projetos de empreendimentos de carcinicultura no ano de 2005 segundo relatório do Ministério do Meio Ambiente (MMA, 2005), destacando-se os municípios de Aracati que apresentava 77 projetos, Fortim, com 24 projetos e Itaiçaba, com 15 empreendimentos. Os empreendimentos de carcinicultura no município de Aracati representavam 31,4% do total do Estado do Ceará, enquanto os localizados em Fortim representam 9,8% para o ano de 2005. O município de Aracati contava com uma área instalada de projetos de carcinicultura de 2101,27 hectares (ha), Fortim possuía 275,32 ha de projetos instalados e Itaiçaba, 90,13 ha. O mesmo relatório estimou que 71,3% de todos os empreendimentos de carcinicultura do Litoral Leste estavam situados na Bacia do Jaguaribe.

O desmatamento de mangue, como consequência da implantação dos empreendimentos de carcinicultura, ocorreu de forma expressiva no estuário do Rio Jaguaribe, especialmente em áreas como no canal do Cumbe, onde a ocupação de áreas de mangue ocorreu intensamente e de forma quase generalizada (MMA, 2005). No Rio Jaguaribe, 44,2% das piscinas de camarão foram construídas interferindo diretamente no ecossistema manguezal (MEIRELES *et al.*, 2007).

Entre os impactos gerados decorrentes da degradação de áreas de manguezais, podem-se citar alterações do albedo da superfície, que podem gerar mudanças no microclima da região e afetar processos físicos, químicos e biológicos da região (QUERINO; MOURA; QUERINO, 2013). Além disso, os efluentes provenientes dos viveiros são lançados diretamente no corpo d'água sem tratamento prévio. Figueirêdo *et al.* (2006) estima que o Rio Jaguaribe receba 44% dos efluentes das fazendas de engorda de camarão da região. Assim, os efluentes continuamente lançados no Rio Jaguaribe contribuem para o aumento da concentração de nutrientes e carbono orgânico dissolvido, favorecendo o processo de eutrofização.

3.2. Amostragem

Foram realizadas duas campanhas de coletas de campo, ambas durante marés de sizígia e no mesmo período climático (estação seca), ainda que em meses diferentes. A primeira coleta dos dados ocorreu no mês de Julho/2015, cuja média mensal chuvosa foi de 21,3 mm, valor semelhante à média mensal de julho dos últimos 10 anos (22,87 mm). A

segunda amostragem aconteceu no mês de Novembro/2015, para esse mês a precipitação média mensal foi nula, valor abaixo da média histórica, que é de 3,29 mm (FUNCEME, 2015).

No presente trabalho métodos diferentes de medição da pressão parcial do CO₂ foram utilizados, sendo eles o método direto e o indireto. A distribuição dos pontos de coleta pode ser observada na Figura 4, onde a linha amarela contínua representa a trajetória do barco realizando medidas contínuas de pCO₂ pelo método direto, os pontos vermelhos numerados se referem aos 8 pontos de coleta de água para a medição de parâmetros do sistema carbonato e posterior estimativa da pCO₂ pelo método indireto.

A coleta de dados para a medida indireta da pCO₂ ocorreu nas estações indicadas pelos pontos numerados 1 a 7 (Figura 4), durante a enchente da maré, sendo que as amostras 4 e 5 se referem a pontos no canal do Cumbe que recebe diretamente efluentes da carcinicultura e os demais ao longo do canal principal do rio. Após a mudança da maré, foram coletadas amostras nas estações 8 e novamente no canal do Cumbe (4' e 5').

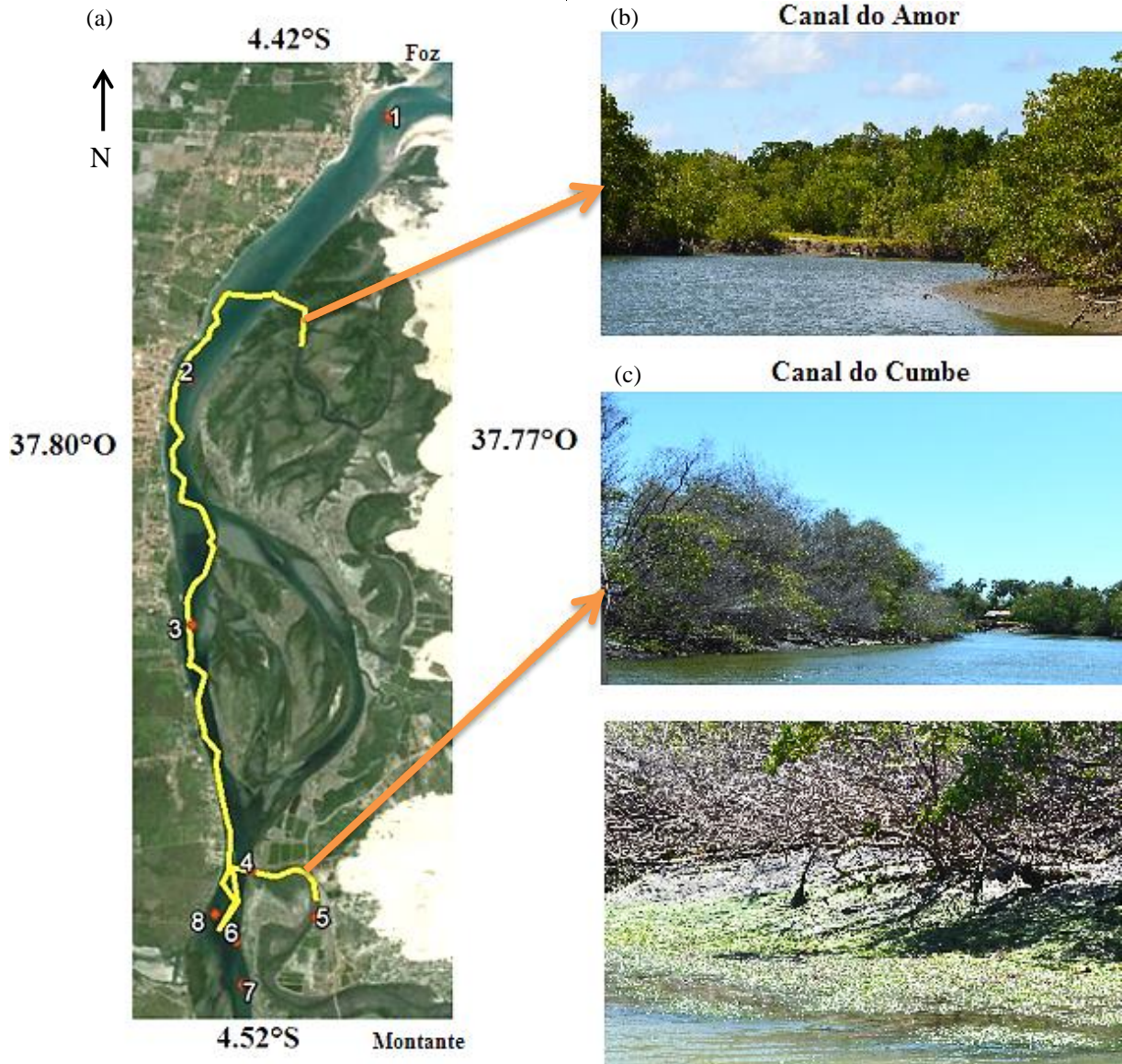
Durante a primeira campanha (Julho/2015) a temperatura e a salinidade da superfície do estuário foram registradas durante todo o período utilizando um termosalinômetro (modelo SBE 21, SeaBird). Durante a segunda campanha (Novembro/2015) foram determinados os parâmetros de pH total, com uso do pHmetro Metrohn 826, previamente calibrado com soluções tampão de pH 7 e 9. Os teores de oxigênio dissolvido, percentual de saturação de oxigênio dissolvido, salinidade e temperatura foram determinados utilizando-se a Sonda YSI 5908, previamente calibrada com solução O₂ probe solution. A Tabela 2 sumariza esses dados.

Tabela 2. Tipos de métodos utilizados nas duas campanhas, destacando-se os locais e parâmetros amostrados.

Julho/2015			Novembro/2015		
Método	Locais	Parâmetros	Método	Locais	Parâmetros
Direto	Canal do Amor, canal do Cumbe, canal principal	Salinidade, temperatura e pCO ₂	Indireto	Canal do Cumbe, canal principal	Salinidade, temperatura, pH, alcalinidade total (A _T), oxigênio dissolvido (OD), fósforo e clorofila <i>a</i>

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 4. Mapa de amostragem das campanhas de Julho/2015 (linha em amarelo) e de Novembro/2015 (pontos numerados em vermelho) (a); destacando-se a situação do mangue no Canal do Amor em Julho/2015 (b) e do mangue seco no Canal do Cumbe durante a campanha de Julho/2015 (c).



Fonte: Google Earth (mapa) e arquivo pessoal (fotos).

3.3. Medição da $p\text{CO}_2$

As medidas de pressão parcial de dióxido de carbono ($p\text{CO}_2$) podem ser realizadas de maneira direta ou indireta. Segundo Abril *et al.* (2015), dados de $p\text{CO}_2$ calculados de maneira indireta são muito mais abundantes que dados de $p\text{CO}_2$ medidos diretamente. Apesar de medidas diretas serem mais precisas, implicam em maiores dificuldades amostrais devido à logística da campanha utilizando o aparelho de medição contínua.

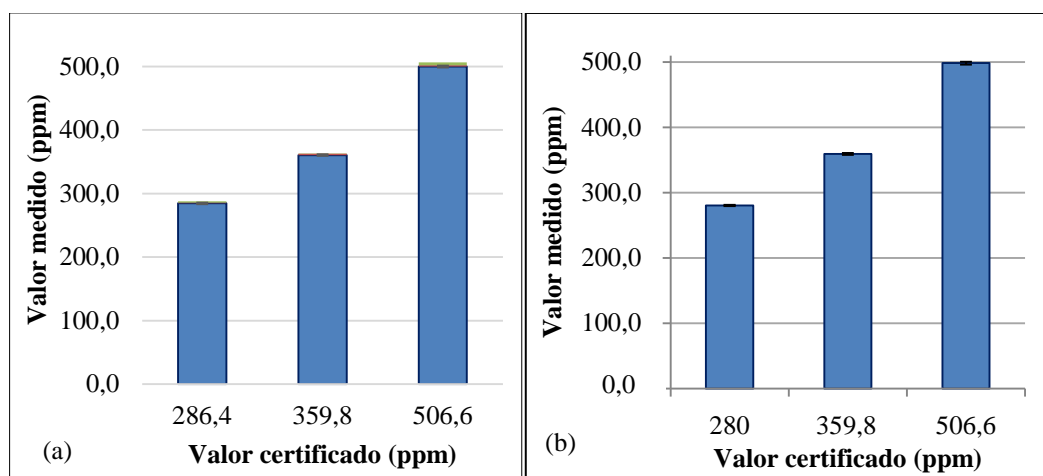
3.3.1. Medição direta de pCO₂

O sistema semiautomático para a medição direta e contínua da pCO₂ utilizado na campanha de Julho/2015 é semelhante ao descrito por Pierrot *et al.* (2009). O sistema foi construído no Laboratório de Biogeoquímica Costeira do Instituto de Ciências do Mar, em parceria com o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais.

O equipamento foi validado em campanhas realizadas na plataforma continental equatorial (CARVALHO, 2015) e, posteriormente transformado em um protótipo de uso mais abrangente em parceria do Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia Transferência de Materiais Continente-Oceano (INCT TMC Ocean, 2013) (Figura 5).

Neste estudo sua aplicabilidade em águas estuarinas mostrou a mesma eficiência anterior, observadas as curvas de calibração do equipamento que utilizam todo o sistema analítico exceto a captura da água em análise (Figura 5).

Figura 5. Valores dos padrões certificados e medidos pelo aparelho durante (a) campanhas realizadas na plataforma continental adjacente ao estuário do Rio Jaguaribe em 2014 por Carvalho (2015) e (b) campanhas realizadas no presente estudo.



O sistema opera continuamente com um fluxo direto de água através de um equilibrador que provoca o equilíbrio entre o CO₂ contido na água e o contido na atmosfera criada no equilibrador. Antes de chegar ao analisador, é retirada a umidade do gás através do uso de um condensador e de perclorato de magnésio (Mg[ClO₄]₂).

O analisador de infravermelho não dispersivo foi calibrado em intervalos regulares (a cada 6 horas) com quatro padrões cujas frações molares eram conhecidas (padrão baixo, 280 ppm; padrão alto, 500 ppm; padrão médio, 360 ppm; e nitrogênio puro, 0 ppm) juntamente com a passagem de ar atmosférico pelo sistema, tendo sua sua xCO₂ medida. Assim, foi mantida a mesma qualidade analítica empregada em navios oceanográficos.

Figura 6. Instrumento de medição do pCO₂, com destaque (a) no Licor, (b) nos equilibradores e (c) no termosalinômetro SBE 21.



Fonte: acervo pessoal

O sistema inicialmente mede a fração molar do CO₂ (xCO₂) do ar que sai do equilibrador utilizando a absorção do CO₂ na região do infravermelho, utilizando um analisador não-dispersivo (LiCor 7000, Inc. USA). A xCO₂ é depois convertida para pCO_{2(ÁGUA)} e pCO_{2(AR)}, considerando a temperatura de superfície da água, pelo sistema computacional utilizando o software LABVIEW 11 que automatiza todo o procedimento analítico. O cálculo realizado pelo sistema utiliza a Equação 2.

Além disso, considera 100% de saturação de vapor de água (WEISS; PRICE, 1980), uma vez que o ar em questão estava diretamente acima da superfície da água e faz as correções necessárias para diferenças de temperatura entre a medida da água na tomada da amostra e àquela que atinge no equilibrador.

$$p\text{CO}_{2(\text{EQ})} = x\text{CO}_2 (p_{\text{atm}} - p_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (\text{Eq. 2})$$

p_{atm} é a pressão barométrica no equilíbrio, a qual se assume ser igual à pressão atmosférica na superfície do estuário; p_{H_2O} é a pressão do vapor de água.

A diferença entre a pressão parcial do CO_2 na superfície da água e no ar, $\Delta pCO_2 = [pCO_{2(ÁGUA)} - pCO_{2(AR)}]$, é o potencial químico que conduz a transferência líquida de CO_2 sobre a superfície da água (TAKAHASHI *et al.*, 2009). Por exemplo, quando ΔpCO_2 é positiva, os valores de $pCO_{2(ÁGUA)}$ estão acima do equilíbrio atmosférico, e assim ocorre a emissão de CO_2 para a atmosfera.

Devido ao fato do CO_2 não se comportar como um gás ideal e não seguir a Lei de Henry⁴, sua pressão parcial não deve ser usada diretamente no cálculo do fluxo entre as interfaces, deve ser convertida à fugacidade do CO_2 (fCO_2) e depois aplicada ao cálculo.

A fugacidade é obtida corrigindo a pCO_2 para um gás não-ideal com respeito às interações moleculares entre o CO_2 e os outros gases presentes no ar (DICKSON, SABINE, CHRISTIAN, 2007; PIERROT *et al.*, 2009;). Para se converter pCO_2 em fCO_2 utilizaram-se as equações 3 a 6 (DOE, 1994):

$$fCO_2 = pCO_2 \cdot e^{(p_{atm}(B(T)+2\delta)/RT)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Onde p_{atm} é a pressão atmosférica dada em Pascal; $B(T)$ é coeficiente de CO_2 puro dado em $cm^3 mol^{-1}$; δ é o coeficiente de CO_2 no ar; T é a temperatura dada em Kelvin; e R é a constante da lei dos gases, igual a $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$.

$$B(T) = -1636.75 + 12.0408 \cdot T - 3.27957 \times 10^{-2} \cdot T^2 + 3.16528 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\delta = 57.7 - 0.118 \cdot T \quad (\text{Eq. 5})$$

Devido à diferença entre a temperatura medida no equilibrador e a temperatura da superfície da água, a fCO_2 estimada a partir da pCO_2 medida no equilibrador ($fCO_{2(EQ)}$) foi corrigida para a temperatura *in situ* em graus Celsius (TAKAHASHI *et al.*, 1993):

$$fCO_{2(ÁGUA)} = fCO_{2(EQ)} \cdot e^{(0.0423[T_{in situ} - T_{eq}])} \quad (\text{Eq. 6})$$

⁴Lei de Henry para gases ideais diz que à temperatura constante, a concentração de um gás em solução é proporcional à pressão parcial do gás acima da solução.

$$C = \alpha \cdot P$$

Onde, c é a concentração do gás na solução, α é o coeficiente de solubilidade do gás em função da temperatura e da solubilidade e P é a pressão parcial da fase gasosa sobre o líquido.

3.3.2. Medição indireta de pCO₂

Segundo Abril *et al.* (2015), a pCO₂ pode ser calculada a partir das constantes de dissociação do ácido carbônico (uma função da temperatura) e qualquer dos seguintes pares de medidas pH-alcalinidade total (A_T), pH-carbono inorgânico dissolvido (CID), CID-A_T. No entanto, Abril *et al.* (2015) consideram que a pCO₂ calculada é superestimada em relação à pCO₂ medida diretamente, especialmente em águas ácidas, ricas em materiais orgânicos e fracamente tamponadas.

A pCO₂ e a fCO₂ foram calculadas indiretamente utilizando os dados de pH e A_T obtidos durante a campanha realizada em Novembro/2015. Os cálculos foram feitos utilizando as constantes de ácido carbônico propostas por Mehrbach *et al.* (1973) e ajustadas por Dickson e Millero (1987), a constante de acidez do borato de Lee *et al.* (2010) e o coeficiente de solubilidade do CO₂ de Weiss (1974) através do programa *CO2calc 1.2.0* desenvolvido por Robbins *et al.* (2010), e utilizado por Cotovicz Jr *et al.* (2015) e por Araújo *et al.* (2013).

3.3.3. Dados de Vento

Dados prévios indicam que a região jaguaribana é influenciada por ventos alísios com velocidades inferiores a 3,0 m.s⁻¹ no período chuvoso, aumentando para valores superiores a 4,0 m.s⁻¹ durante o período seco (ESCHRIQUE, 2011). Para este estudo não foi possível obter medições diretas da velocidade do vento a 10m (U₁₀), portanto os dados de vento utilizados aqui são médias diárias e mensais, utilizadas respectivamente nos dados de julho e novembro, gerados pelo do modelo MERRA (ACKER; LEPTOUKH, 2007), o que pode representar uma fonte de erro associado à estimativa de fluxo de CO₂ através das interfaces ar-água para o Rio Jaguaribe.

De acordo com Wanninkhof (1992), as variações na velocidade do vento podem acarretar mudanças nas medições de pCO₂, uma vez que a velocidade do vento influencia a velocidade de transferência do CO₂, afetando assim os cálculos de fluxo de CO₂ ar-água. Tal problemática é ainda mais preocupante em se tratando de estuários, que por serem áreas mais rasas são influenciados por outros fatores como correntes de maré e fricção de fundo (RAYMOND; COLE, 2001).

3.3.4. Cálculo do Fluxo de CO₂ (FCO₂) na interface Ar-Água

O fluxo de CO₂ (FCO₂, mmol.m⁻².d⁻¹) através da superfície do mar é diretamente proporcional à diferença entre a fugacidade do CO₂ na água e na atmosfera ($\Delta f\text{CO}_2 =$

$f\text{CO}_{2(\text{ÁGUA})} - f\text{CO}_{2(\text{AR})}$), sendo estimado através de uma multiplicação do $\Delta f\text{CO}_2$ por um coeficiente de transferência do gás (k), que depende primariamente da turbulência próxima a interface (TAKAHASHI *et al.*, 2009) e do coeficiente de solubilidade do CO_2 (K_0) em função da temperatura e da salinidade *in situ*.

$$F\text{CO}_2 = k \cdot \Delta f\text{CO}_2 \quad (\text{Eq. 7})$$

Alguns autores consideram que a relação entre o coeficiente de transferência do gás (k) e a velocidade do vento pode ser dependente da localização e das condições do local de estudo (JIANG; CAI; WANG 2008; ABRIL *et al.*, 2009).

Raymond e Cole (2001) sugeriram que, na ausência de dados de k medidos diretamente na área de estudo, em estuários, fosse utilizado o k_{600} (k parametrizado para o número de Schmidt⁵ de 600). No entanto, segundo Wanninkhof (1992), o número de Schmidt de 600 é utilizado para o CO_2 em água doce a 20°C. Como o estuário do Rio Jaguaribe apresentou salinidades mais elevadas que a água do mar padrão (>35; média em Julho de 2015: $35,79 \pm 1,38$; média em Novembro de 2015: $41,25 \pm 3,06$) e temperaturas médias maiores que 20°C (Julho/2015: $28,5 \pm 0,38$ °C; Novembro/2015: $30,1 \pm 0,66$ °C), considerou-se mais adequado a utilização da parametrização do k_{660} , ajustado para o número de Schmidt de 660 referente às águas oceânicas. O conjunto de equações abaixo (Equações 3 a 5) se refere ao cálculo de k :

$$k = V_T \cdot K_0(T, S) \quad (\text{Eq. 8})$$

$$K_0 = \exp[-58.0931 + 90.5069 \cdot (100/T) + 22.2940 \cdot \ln(T/100) + S(0.027766 - 0.025888(T/100) + 0.0050578(T/100)^2)] \quad (\text{Eq. 9})$$

$$Sc = 2073.1 - 125.62t + 3.6276t^2 - 0.043219t^3 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde K_0 é o coeficiente de solubilidade do CO_2 em função da temperatura da superfície da água (em Kelvin) e de sua salinidade determinado por Weiss (1974) e dado em $\text{mol.L}^{-1}\text{atm}^{-1}$; Sc (número de Schmidt) é uma função da temperatura da superfície da água (em °C) (Wanninkhof, 1992). V_T é a velocidade de transferência do gás entre as interfaces, dado em $\text{mol.m}^{-2}.\text{atm}^{-1}$. Na Tabela 2 são apresentadas algumas das diferentes formas de se calcular V_T tanto para oceanos como estuários.

⁵ De acordo com Tominaga e Stathopoulos (2007), o número de Schmidt é um número adimensional obtido através da divisão entre a difusividade dinâmica molecular e a difusividade molecular de massa, sendo utilizado para corrigir diferentes velocidades de transferência de gases de modo a poder compará-las.

Tabela 3. Comparação entre as diferentes formas de calcular a velocidade de transferência do gás parametrizado para o número de Schmidt

Referência	Descrição do cálculo de V_T	Tipo de ambiente
Wanninkhof (1992)	$0.31 \cdot U_{10}^2 \cdot (Sc/660)^{-0.50^*}$	Oceano
Nightingale <i>et al.</i> (2000)	$(0.33U_{10} + 0.22U_{10}^2) \cdot (Sc/600)^{-0.50}$	Oceano
Sweeney <i>et al.</i> (2007)	$0.27 \cdot U_{10}^2 \cdot (Sc/660)^{-0.50}$	Oceano
Raymond e Cole (2001)	$1.91 \cdot e^{(0.35 \cdot U_{10})} \cdot (Sc/600)^{-0.50}$	Rios e estuários
Jiang, Cai e Wang (2008)	$(0.314U_{10}^2 - 0.436U_{10} + 3.99) \cdot (Sc/600)^{-0.50}$	Estuário
Abril <i>et al.</i> (2009)	$\{1.80e^{-0.0165\gamma} + [1.23 + \log(\zeta)] \cdot [1 - 0.44 MS]U_{10}\} \cdot (Sc/600)^{-0.50}$	Estuário

Nota: U_{10} é a velocidade do vento a 10m; γ é a velocidade da corrente (m/s); ζ é área superficial do estuário (km^2); MS é a concentração total do material em suspensão ($g.L^{-1}$); * equação de Wanninkhof para ventos constantes.

Fonte: elaborado pela autora

Para fins de comparação, no presente trabalho as equações para determinação de V_T escolhidas foram as propostas por Sweeney *et al.* (2007), que utiliza a parametrização do número de Schmidt para água salgada, e as equações de Raymond e Cole (2001), e Jiang, Cai e Wang (2008). Evans, Hales e Strutton (2013) observaram que não foi necessário corrigir V_T para a salinidade, pois a diferença resultante entre V_T^{660} e V_T^{600} foi de apenas 4%. Dessa maneira, nesse estudo foi comparada a influência da utilização de números de Schmidt e de fórmulas de V_T diferentes nos cálculos de fluxos de CO_2 na interface ar-água.

3.4. Parâmetros hidroquímicos

3.4.1. Alcalinidade total

A alcalinidade total (A_T) de uma amostra de água salina é uma relação de conservação de massa para o íon hidrogênio, sendo definida como o número de mols do íon de hidrogênio equivalentes ao excesso de aceptores de prótons (bases formadas a partir de ácidos fracos com uma constante de dissociação $K \leq 10^{-4.5}$ a $25^\circ C$ e força iônica nula) sobre os doadores de próton (ácidos com $K > 10^{-4.5}$) em 1kg de amostra (DICKSON, 1981).

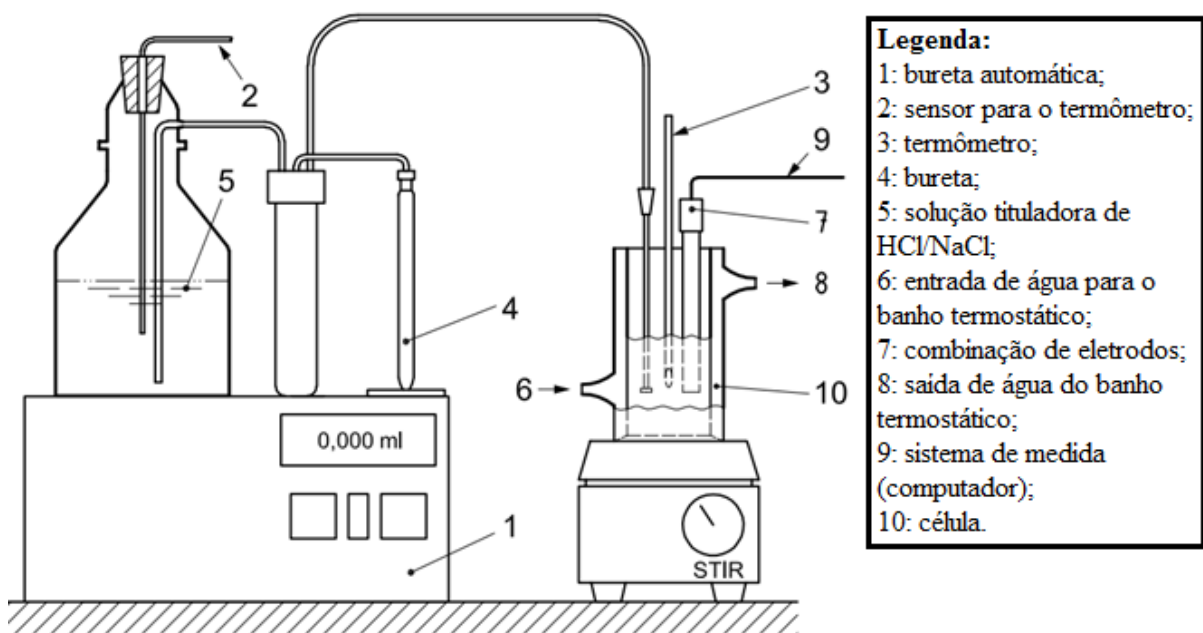
$$A_T = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [B(OH_4^-)] + [OH^-] + [HPO_4^{2-}] + 2[PO_4^{3-}] + [SiO(OH_3^-)] + [NH_3] + [HS^-] + \dots - [H^+] - [HSO_4^-] - [HF] - [H_3PO_4] - \dots \quad (\text{Eq. 3})$$

Nessa equação, a presença de ácidos menores e as espécies básicas que não são identificáveis ou estão presentes em quantidades muito pequenas é negligenciada.

A A_T foi determinada a partir do sistema de titulação potenciométrica de célula aberta (Figura 7) descrito por Dickson, Sabine e Christian (2007). De acordo com essa metodologia, uma quantidade conhecida de água, fixada em campo com 2 μL de uma solução supersaturada de cloreto de mercúrio (HgCl_2), é titulada com uma solução de HCl com força iônica próxima da água do mar (HCl 0,1M • NaCl 0,6 M) em duas etapas: na primeira etapa a amostra foi acidificada até atingir um pH entre 3,5 e 4,0 com uma única alíquota do titulante. Na segunda etapa houve incrementos automáticos de 0,05 ml do ácido até que a amostra atinge-se um pH de 3,0. A amostra é agitada por um agitador automático para permitir que todo o CO_2 escape da solução.

Ao final de cada adição, os valores de volume total de HCl adicionado, os dados da força eletromotriz e da temperatura da amostra são gravados e utilizados nos cálculos da A_T realizados pelo próprio aparelho.

Figura 7. Sistema de titulação automático para alcalinidade total de Dickson.



Fonte: ISO 22719:2008(E)

3.4.2. Clorofila *a*

O método espectrofotométrico de Jeffrey e Humphrey (1975) foi utilizado na determinação da concentração de clorofila *a* presente nas amostras. Após filtração, ainda em campo, o volume filtrado foi anotado. Em laboratório, a extração dos pigmentos foi realizada em acetona a 90%, a frio, no escuro, durante um período de aproximadamente 12h.

Após esse período, o extrato foi analisado em espectrofotômetro nos picos de absorvância de 630nm, 647nm, 664nm (pico da clorofila *a*) e 750 nm (pico da turbidez). Os valores de absorvância obtidos no comprimento de onda de 750 nm foram então reduzidos dos demais valores como forma de se desprezar o efeito da turbidez. Posteriormente, foi calculada a concentração de clorofila *a* utilizando a Equação 23, onde os valores de clorofila *a* são apresentados em $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ e Equação 13, onde os valores estão em $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

$$\text{Cl-}a = 11,85 \times \text{Abs}_{664} - 1,54 \times \text{Abs}_{647} - 0,08 \times \text{Abs}_{630} \quad (\text{Eq. 12})$$

$$\text{Cl-}a = \frac{\left[\text{pigmento} \left(\frac{\mu\text{-g}}{\text{ml}} \right) \right] \times \text{Vol. Acetona (ml)}}{\text{Comp. Óptica da cubeta (cm)} \times \text{Vol. Filtrado}} \quad (\text{Eq.13})$$

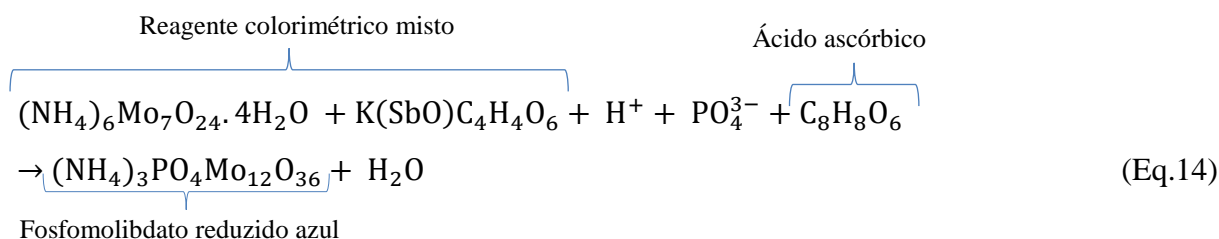
3.4.3. Fósforo

As análises de fósforo total e de fósforo total dissolvido seguiram procedimentos metodológicos adaptados aos apresentados por Graushoff *et al.* (1999).

Para determinação da concentração do fósforo total (T-PO₄) amostras não filtradas foram utilizadas e tratadas por via úmida, em autoclave, utilizando-se solução de persulfato de potássio para oxidar as possíveis formas orgânicas de fósforo presentes nas amostras.

A concentração do fósforo total dissolvido (D-PO₄^R) foi obtida através de análises de amostras previamente filtradas em filtro de 0,45 μm . A diferença entre o fósforo total e o fósforo total dissolvido resulta na estimativa do fósforo total particulado.

Os métodos utilizados para a determinação do fosfato se baseiam na sua extração com um reagente misto acidificado de molibdato de amônio e tartarato de amônio⁶, formando um complexo de fosfomolibdato, que é reduzido a um composto de coloração azul, através do ácido ascórbico adicionado (Equação 14). A concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) é posteriormente determinada por espectrofotometria na faixa do visível a 880 nm. A intensidade da cor azul é proporcional à concentração de fósforo na amostra.



⁶ Tartarato de antiônio e potássio: $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
Tetrahidratoheptamolibdato de amônio: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

A preparação dos reagentes passou por uma etapa primária de secagem dos mesmos em estufa a 60°C por um período mínimo de 4 horas. Os limites de detecção (LD) do instrumento para as análises de T-PO₄ e D-PO₄^R foram obtidos através da média do desvio da absorvância de sete brancos (\bar{x}) segundo a Equação 15.

$$LD = 3,14 \cdot (\bar{x}) \quad (\text{Eq. 15})$$

Em um tubo de ensaio, colocou-se uma alíquota de 25 ml de amostra de fósforo total, à qual foi adicionada 2,5ml de persulfato de potássio (K₂S₂O₈). Os tubos foram devidamente fechados e colocados dentro de uma autoclave por 30 min sob uma pressão de aproximadamente 1,0 kg.F. Após o resfriamento das amostras, foram adicionados 0,5 ml de ácido ascórbico (C₆H₈O₆) e 0,5 ml do reagente colorimétrico misto, seguidos de agitação vigorosa de cada amostra. Após 15 min, as leituras dos valores de absorvância foram feitas em espectrofotômetro (modelo AJX-6100PC).

Os processos para a análise de fósforo dissolvido foram semelhantes aos apresentados para a análise de T-PO₄, no entanto, foram usadas alíquotas de 25 ml de amostras filtradas que não passaram pelo processo de oxidação úmida com persulfato de potássio.

3.4.4. Índice do Estado Trófico

O Índice do Estado Trófico (IET_(f)), proposto por Carlson (1977) para lagos e modificado por Toledo *et al.* para reservatórios (1983, apud Lamparelli, 2004), é composto pelos Índices do Estado Trófico para o fósforo IET(P) e para a clorofila IET(Cla). Como forma de tentar aperfeiçoar os resultados do IET_(f), as fórmulas propostas por Lamparelli (2004) para ambientes lóticos foram utilizadas (Equações 19 e 20), assumindo-se o estuário como um ambiente lótico.

A avaliação do índice do estado trófico é importante, uma vez que aspectos incorporados em seu cálculo como a concentração de nutrientes inorgânicos, podem favorecer a produção primária e afetar o balanço metabólico de um ecossistema (Souza, 2014).

$$IET(P) = 10 \left\{ 6 - \left[(0,42 - 0,36 \cdot \ln(P)) / \ln 2 \right] \right\} - 20 \quad (\text{Eq. 16})$$

$$IET(Cla) = 10 \left\{ 6 - \left[(-0,7 - 0,6 \cdot \ln(Cla)) / \ln 2 \right] \right\} - 20 \quad (\text{Eq. 17})$$

$$IET_{(f)} = [IET(P) + IET(Cla)] / 2 \quad (\text{Eq. 18})$$

P é a concentração média de fósforo total medida em superfície, expressa em µg.L⁻¹. Cl-a é a concentração média de clorofila a em superfície, expressa em µg.L⁻¹.

3.5. Análise estatística

A normalidade dos dados de Julho/2015 foi avaliada através do programa Statistica 13 e o coeficiente de correlação de Spearman foi calculado, uma vez que esse coeficiente não exige que os dados possuam distribuição normal. O coeficiente de determinação, que expressa a proporção da variância de uma variável que pode ser explicada por outra, também foi calculado. Testes de significância de correlação foram realizados com um intervalo de confiança de 95% (TRIOLA, 2008).

A análise de agrupamento (*Cluster Analysis*) utilizando o método de Ward, que agrupa as variáveis de acordo com a distância de ligação entre elas através da distância euclidiana quadrática, foi a técnica escolhida, para avaliar os dados da campanha de Novembro/2015. Não foram considerados os dados de pH e A_T , uma vez que estes foram utilizados no cálculo indireto da pCO_2 . Os dados de T- PO_4 , D- PO_4 e Cl-*a* também não foram utilizados, uma vez que são utilizados no cálculo do Índice do Estado Trófico, parâmetro utilizado como forma de simplificar as análises estatísticas. Todas as variáveis foram normalizadas. A proximidade dos grupos é definida pelo máximo de similaridade entre as variáveis.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados da campanha de Julho/2015

4.1.1. Salinidade e Temperatura

A média dos valores de salinidade foi de $35,79 \pm 1,38$. O mínimo de salinidade medida foi de 33,28 e ocorreu dentro do Canal do Cumbe e o máximo de salinidade medida foi de 38,22 tendo ocorrido no canal principal do estuário, durante a maré cheia.

A distribuição espacial de salinidade pode ser observada na Figura 8, onde os números nas legendas referem-se à ordem de cada transecto e as setas indicam a direção do deslocamento do barco, ilustrando o movimento do barco a partir da foz do estuário se dirigindo à montante (Figura 8a) assim como o movimento contrário, a partir da montante à foz (Figura 8b).

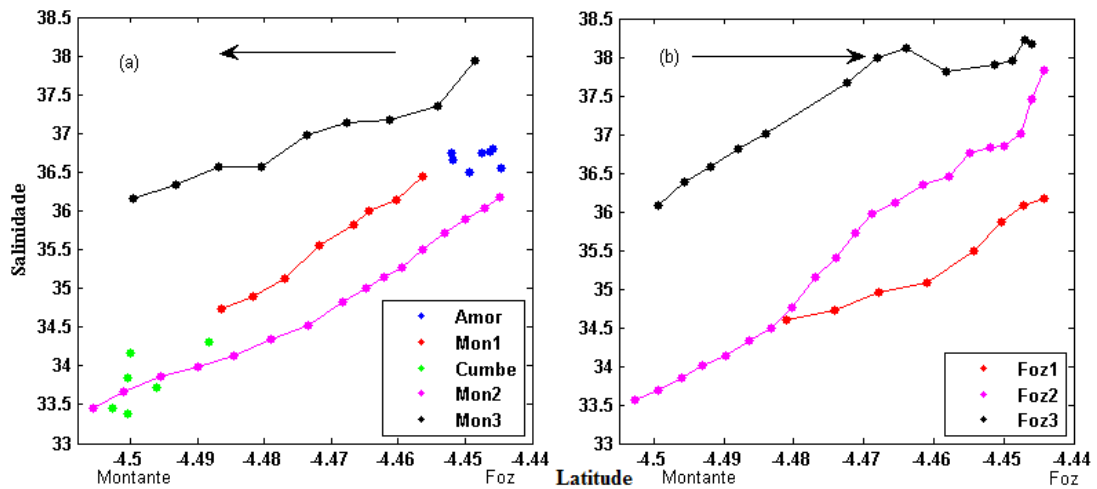
Pela Figura 8a é possível observar menores valores de salinidade no Canal do Cumbe quando comparado ao Canal do Amor. Ambas as figuras ilustram menores salinidades junto à montante do estuário, com aumento progressivo ao longo do dia, devido a entrada da maré (Tabela 4).

Tabela 4. Horários de mudança da maré para o Porto de Areia Branca-Termisa (RN), assim como os horários ajustados segundo Dias et al. (2005) e suas respectivas alturas de maré para o dia 15 de Julho de 2015.

Horário no porto de Areia Branca-Termisa	Horário ajustado segundo Dias et al. (2005)	Altura da maré (m)
03:45	05:45	3,4
10:02	13:02	0,3
16:04	18:04	3,2
22:13	01:13	0,5

Fonte: elaborado pela autora.

Figura 8. Variação espacial de salinidade onde (a) ilustra os valores obtidos nos Canais do Amor e do Cumbe assim como aqueles obtidos durante o deslocando do barco no sentido foz à montante; (b) ilustra o movimento no sentido contrário, montante à foz⁷.

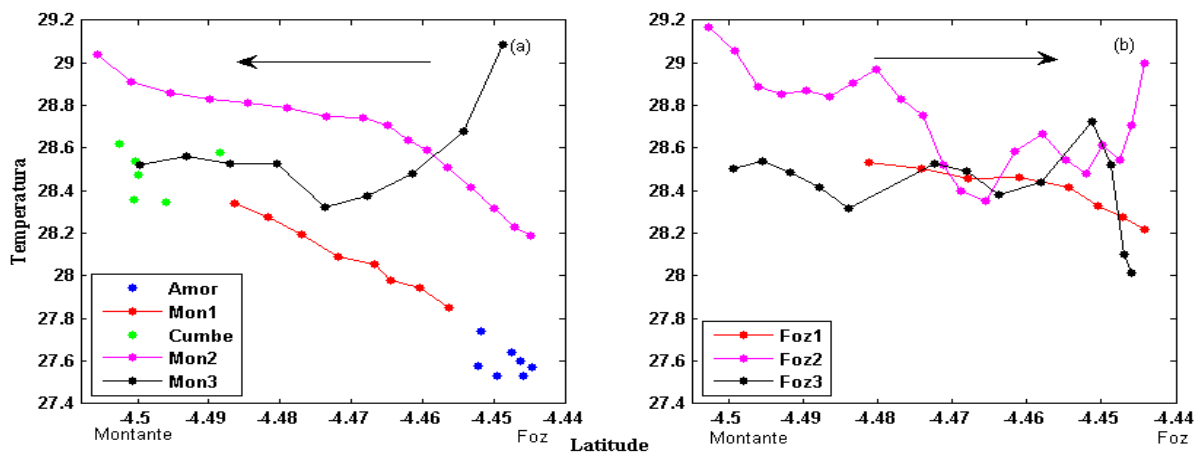


Fonte: elaborado pela autora

A temperatura média observada durante a campanha foi de $28,5 \pm 0,38$ °C, variando ao longo do dia entre 27,53 °C no Canal do Amor no início da manhã e 29,17 °C dentro do canal principal do estuário no início da tarde. O Canal do Cumbe apresentou temperaturas mais elevadas que o Canal do Amor.

Nos transectos Mon1 e Mon2 da Figura 9a nota-se um aumento respectivo de 0,13 °C e 0,85 °C da temperatura a partir da foz em direção ao interior do estuário, enquanto há uma diminuição de 0,77 °C no transecto Mon3, que ocorreu no final da tarde. Nos transectos da Figura 9b nota-se, de forma geral, temperaturas mais elevadas na porção mais interior do estuário e temperaturas mais amenas foram observadas na foz.

Figura 9. Perfis de temperatura percorrendo o estuário do Rio Jaguaribe indo no sentido foz à montante (a) e no sentido montante à foz (b).



Fonte: elaborado pela autora

⁷ A ordem de amostragem dos dados foi: Canal do Amor (iniciado às 9h42), Mon1(10h17), Canal do Cumbe (11h14), Foz1 (11h44), Mon2 (12h24), Foz2 (13h45), Mon3 (15h31) e Foz3 (16h57).

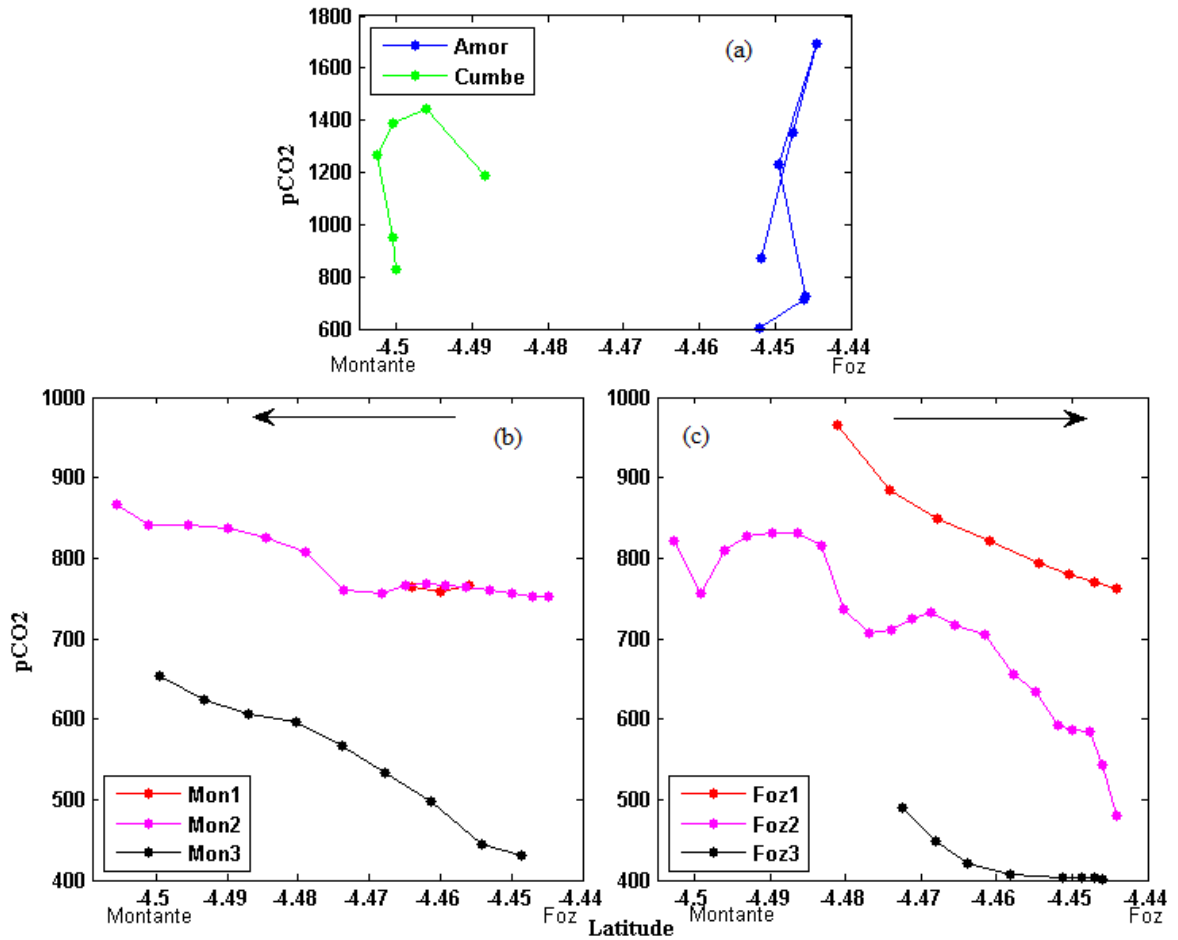
4.1.2. Pressão parcial de CO₂ (pCO₂)

A pCO₂ na superfície do estuário variou entre 400,7 µatm e 1694,1 µatm e esteve acima do equilíbrio atmosférico, cuja média foi de 397,15 ± 3,18 µatm. Considerando apenas o canal principal do estuário, a pCO₂ variou entre 400,70 – 965,30 µatm, apresentando média de 687,14 ± 148,4 µatm. Os valores do Canal do Amor variaram entre 601,80 – 1694,10 µatm, cuja média foi 1027,51 ± 405,99 µatm. Os valores do Canal do Cumbe variaram entre 831,30–1446,60 µatm, cuja média foi 1177,75 ± 243,71 µatm.

Os dados de pCO_{2(ÁGUA)} obtidos através do método direto são ilustrados na Figura 10, onde se pode observar em (a) a distribuição espacial da pCO₂ nos Canais do Amor e do Cumbe, em (b) os dados obtidos durante o deslocamento do barco em direção à montante e em (c) os dados obtidos durante o deslocamento em direção à foz.

Os canais apresentaram valores mais elevados de pCO₂, provavelmente devido ao maior tempo de residência das águas dentro dos canais secundários, aprisionadas nos meandros que ambos possuem, que dificultam a circulação das águas. Além disso, a predominância de manguezal nas encostas dos canais secundários, assim como a presença de fazendas de carcinicultura no canal do Cumbe, podem atuar como possíveis fontes de CO₂ para estas águas.

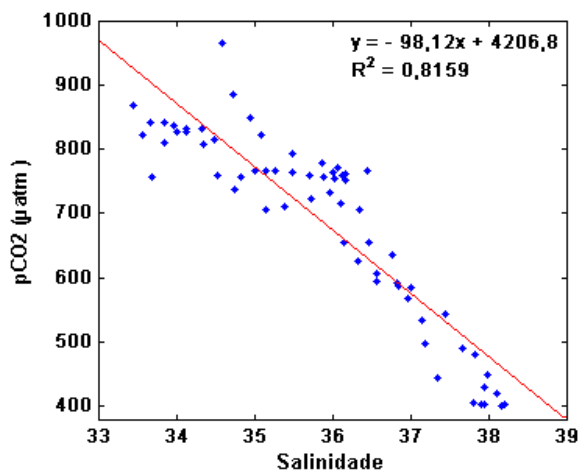
Figura 10. Distribuição espacial da $p\text{CO}_2$ (a) nos canais secundários; (b) durante o deslocamento em direção à montante; e (c) durante o deslocamento em direção à foz.



Fonte: elaborado pela autora

A Figura 11 ilustra a distribuição da $p\text{CO}_2$ com relação à salinidade no canal principal do estuário do Rio Jaguaribe (número amostral, $n = 65$). A correlação negativa entre estes parâmetros ($\rho = -0,90$) e o bom ajuste dos dados à reta ($R^2 \approx 0,82$), mostraram que os menores valores de salinidade foram associados a concentrações mais elevadas de $p\text{CO}_2$.

Figura 11. Relação entre a $p\text{CO}_2$ e a salinidade no canal principal do estuário do Rio Jaguaribe.



Fonte: elaborado pela autora

O mesmo tipo de comportamento foi observado por Frankignoulle, Bourge e Wollast (1996) no estuário do Rio Scheldt, localizado em uma área densamente industrializada Europa. Frankignoulle *et al.* (1998) afirmam que a $p\text{CO}_2$ é inversamente proporcional à salinidade, no entanto, esse comportamento varia entre os estuários, entre outras causas, devido à zona de turbidez máxima. Os autores citam ainda que maiores concentrações de $p\text{CO}_2$ tendem a ser encontradas junto à montante do rio (menores valores de salinidade), enquanto menores valores de $p\text{CO}_2$ são observados junto à foz (maiores valores de salinidade).

Joesoef *et al.* (2015) afirmam que devido aos gradientes de salinidade nos estuários variarem a depender de diversas características, como as estações do ano, os ciclos de marés, a vazão de rios entre outros processos, estudos climatológicos da $p\text{CO}_2$ feitos levando-se em consideração dados de salinidade podem ajudar a explicar os fatores físicos e biológicos que controlam a distribuição da $p\text{CO}_2$. Os autores observaram ainda que, no estuário do Rio Delaware, as variações sazonais de $p\text{CO}_2$ foram maiores quando uma menor variação dos valores de salinidade foi observada ($0 < \text{Salinidade} < 5$), enquanto que a $p\text{CO}_2(\text{ÁGUA})$ foi insaturada em relação à atmosfera quando o gradiente de salinidade foi elevado ($7,5 < \text{Salinidade} < 30$).

Separadamente, os canais do Amor e do Cumbe apresentaram coeficientes de correlação de Spearman (ρ) entre a salinidade e a $p\text{CO}_2$ de, respectivamente, $\rho = -0,50$ e $\rho = -0,65$. No entanto, tais correlações ($n_{\text{amostras}} = 7$ e 6 , respectivamente) não foram significativas.

A correlação de Spearman entre a $p\text{CO}_2$ e a salinidade assim como a correlação entre a $p\text{CO}_2$ e a temperatura (respectivamente, $\rho = -0,90$ e $\rho = 0,25$) foram significativas para o canal

principal do estuário. As correlações entre $p\text{CO}_2$ e temperatura dos canais secundários ($\rho_{\text{Amor}} = -0,03$; $\rho_{\text{Cumbe}} = 0,08$), não o foram. A Tabela 3 sumariza esses dados e apresenta o coeficiente de determinação (%) para a correlação significativa. No canal principal, 81,59% das variações de $p\text{CO}_2$ podem ser explicadas por variações de salinidade, enquanto 6,25% das variações de $p\text{CO}_2$ podem ser explicadas pela temperatura. Assim, 87,5% das variações de $p\text{CO}_2$ do estuário do rio Jaguaribe podem ser explicadas por estas variáveis abióticas.

Tabela 5. Resumo dos coeficientes de correlação e determinação para os dados de $p\text{CO}_2$ em relação à salinidade ao longo do canal principal do estuário e nos canais secundários.

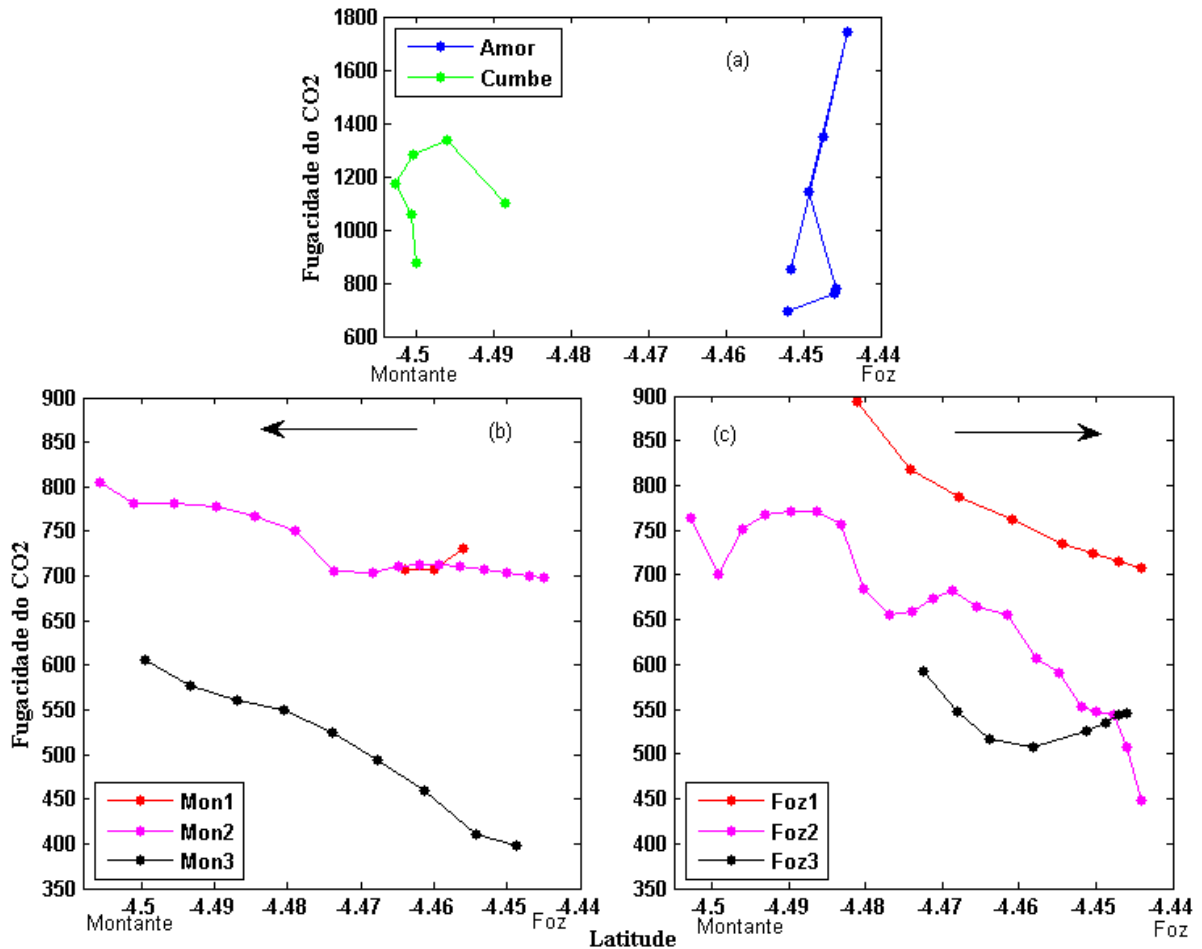
Localização	Coeficientes			
	Salinidade		Temperatura	
	Spearman	Determinação (%)	Spearman	Determinação (%)
Canal Principal	-0,90	81,59	0,25	6,25
Canal do Amor	-0,50	-	-0,03	-
Canal do Cumbe	-0,65	-	0,08	-

Fonte: elaborado pela autora.

Desta forma, ficou demonstrado que por não se tratar de um gás ideal e pelo fato de sua solubilidade em águas estuarinas ser fortemente dependente da salinidade, foi necessário corrigir a $p\text{CO}_2$ para dados de fugacidade do CO_2 ($f\text{CO}_2$) antes do cálculo dos fluxos entre águas estuarinas–atmosfera, utilizando-se as equações 6 a 9.

Os resultados dessa conversão são apresentados na Figura 12, através da qual se percebe comportamento semelhante ao demonstrado pela $p\text{CO}_2$ na Figura 10. Os valores de $f\text{CO}_2$ do Canal do Amor variaram entre 691,20 – 1741,00 μatm , cuja média foi $1044,11 \pm 386,93 \mu\text{atm}$. Os valores do Canal do Cumbe variaram entre 874,40 – 1336,40 μatm , cuja média foi $1137,08 \pm 165,96 \mu\text{atm}$ (Figura 12a). A $f\text{CO}_2$ do canal principal do estuário variou entre 398,60 – 893,30 μatm , apresentando média de $656,48 \pm 110,82 \mu\text{atm}$. Carvalho (2015) observou, na região da plataforma continental adjacente ao estuário do rio Jaguaribe, dados de fugacidade médios de $400,9 \pm 7,3 \mu\text{atm}$.

Figura 12. Distribuição espacial da $f\text{CO}_2$ (a) nos canais secundários; (b) durante o deslocamento em direção à montante; e (c) durante o deslocamento em direção à foz.



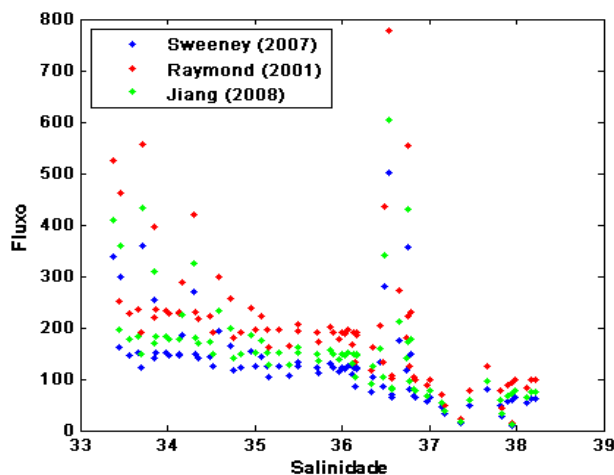
Fonte: elaborado pela autora

4.1.3. Fluxos de CO_2 (FCO_2)

O valor de vento utilizado no cálculo do fluxo, a partir dos dados de fugacidade de CO_2 , para a campanha de Julho/2015 foi de $6,47 \text{ m.s}^{-1}$, sendo esta uma média diária (ACKER; LEPTOUKH, 2007).

A Figura 13 ilustra os dados obtidos através do uso das três fórmulas utilizadas para cálculo do coeficiente de solubilidade (k), mencionadas previamente, e sua distribuição de acordo com a salinidade observada no estuário, para os dados obtidos em campo.

Figura 13. Diferentes valores de fluxo para a campanha de julho/2015 obtidos a partir de diferentes formas de se calcular k.



Fonte: elaborado pela autora.

No presente trabalho, os dados de fluxo considerados mais adequados foram os obtidos através do cálculo com a fórmula de Sweeney *et al.* (2007) devido aos limites de salinidade e temperatura obtidos em campo terem sido mais parecidos com os utilizados para a formulação e aplicação desta fórmula.

Os dados de fluxo obtidos através da fórmula de Raymond e Cole (2001) foram, em comparação à fórmula proposta por Sweeney *et al.* (2007), 55% mais elevados. Em relação à fórmula de Jiang, Cai e Wang (2008), os dados foram superestimados em 20%.

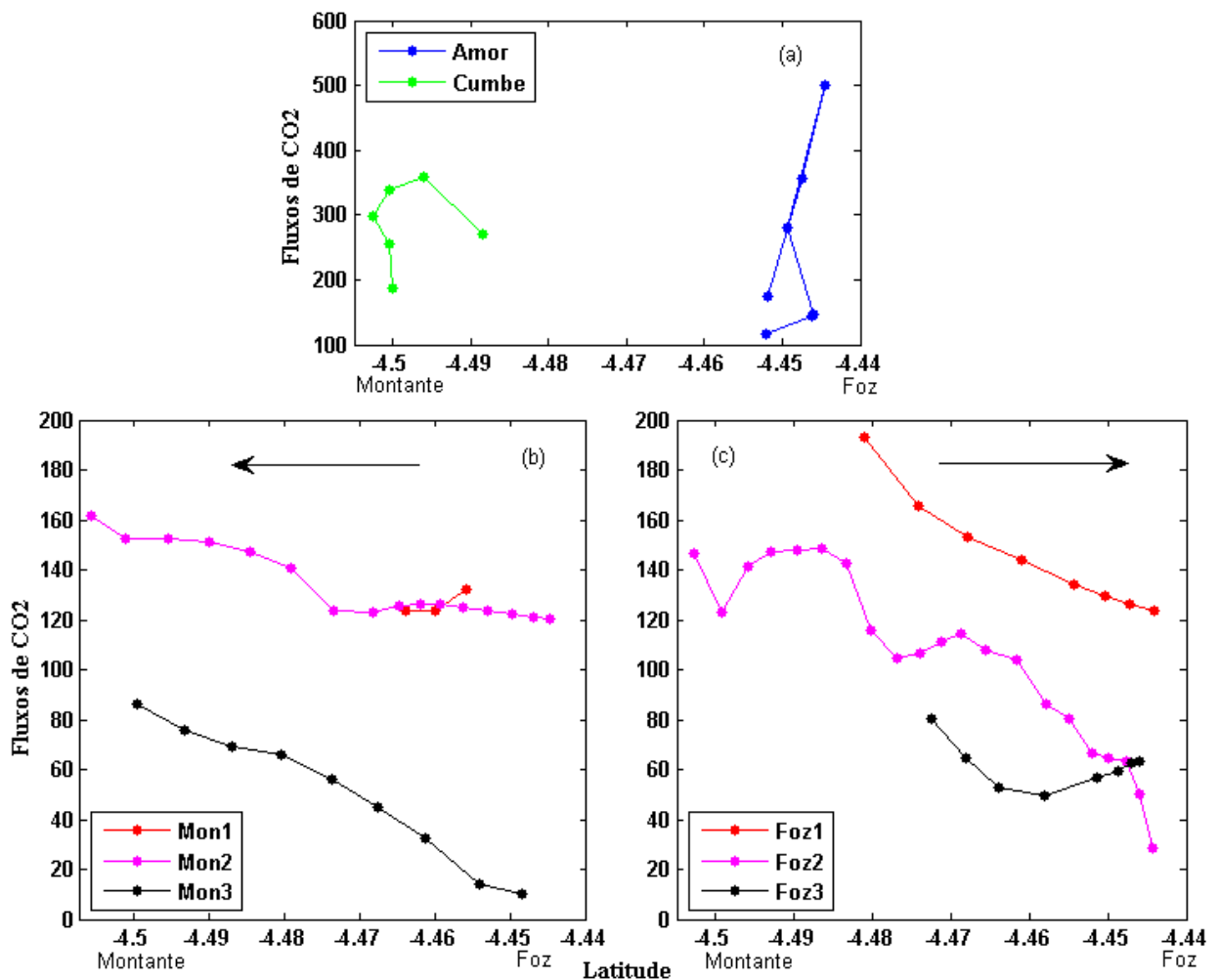
O fluxo médio de CO₂ calculado para a interface ar-água dos canais foi de $+246,09 \pm 141,65 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ para o canal do Amor e de $+284,30 \pm 61,88 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ para o canal do Cumbe. O canal principal do estuário teve um comportamento mais homogêneo, emitindo em média $+105,11 \pm 41,30 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Entretanto, ao longo do dia houve variação dos fluxos emitidos das águas do Jaguaribe para a atmosfera. Carvalho (2015) observou que a plataforma continental adjacente ao estuário do rio Jaguaribe emitia $+3,53 \pm 1,15 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$. Assim, o estuário, de uma forma geral, é uma fonte mais intensa de CO₂ para a atmosfera do que a plataforma continental adjacente.

As variações do fluxo ao longo dos transectos horizontais no estuário podem ser observadas na Figura 14. A maior intensidade dos fluxos é observada nos canais (Figura 14a). Há a separação entre os fluxos medidos no sentido foz-montante (Figura 14b) e no sentido montante-foz (Figura 14c). Destaca-se nas legendas a ordem dos transectos, além da presença de setas indicando a direção do movimento do barco.

Nota-se que os menores valores de fluxo são observados junto à foz do estuário devido

à proximidade do mar (Figura 14b e 14c), enquanto os valores médios mais que dobraram nos canais secundários (Figura 14a), evidenciando a variabilidade espacial dos fluxos. Nota-se ainda que com o passar do dia, a intensidade dos fluxos de CO_2 na interface ar-água diminui, o que pode indicar uma mudança de comportamento do estuário de emissor de CO_2 durante o dia para possível sumidouro de CO_2 durante a noite. No entanto, para verificar essa possível mudança de comportamento, faz-se necessárias amostragens diurnas no estuário do Rio Jaguaribe.

Figura 14. Variações de fluxo ao longo de transectos realizados no sentido foz à montante (a) e no sentido montante à foz (b),



Fonte: elaborado pela autora.

As diferenças observadas entre os canais secundários e o canal principal do estuário do Rio Jaguaribe podem ocorrer, entre outros fatores, devido a diferentes condições tróficas observadas nesses ambientes. No entanto, tal análise foi realizada apenas para a campanha de Novembro/2015. Sugere-se então, um levantamento do estado trófico ao longo de todo o estuário em estudos futuros para elucidar melhor tais diferenças.

4.2. Resultados da campanha de Novembro/2015

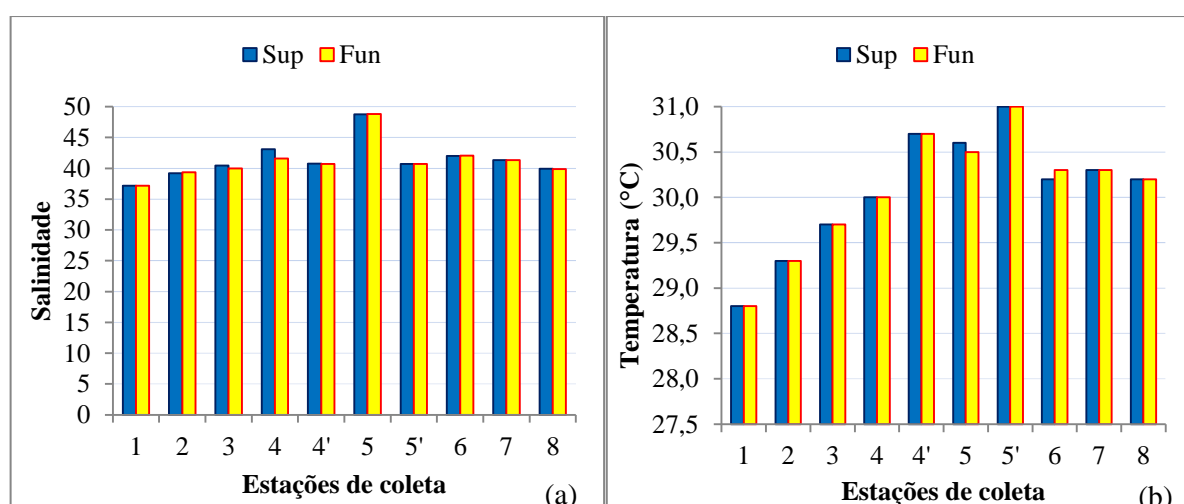
4.2.1. Salinidade, Temperatura

A salinidade média das estações de coleta do estuário do Rio Jaguaribe foi considerada alta para o período de Novembro/2015 ($41,25 \pm 3,03$), o mínimo de salinidade (37,19) foi observado na foz do estuário e o máximo de salinidade (48,8) foi observado dentro do Canal do Cumbe (ponto 5). A profundidade média observada ao longo do canal estuarino foi de 1,85m, com mínima observada de 1,0 m no Canal do Cumbe.

De forma geral, os valores mais elevados de salinidade foram observados nas estações de coleta 4,5, 6 e 7 (valores entre 41,35 e 48,8). Acredita-se que o fator mais relevante para os altos valores de salinidade, esteja relacionado ao excesso de evaporação e baixas taxas de precipitação na região, às elevadas temperaturas da coluna d'água ($30,08 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0,66 \text{ }^\circ\text{C}$), a pouca profundidade local e também devido à média chuvosa da região ter sido abaixo do esperado para tal período.

O estuário do Jaguaribe não apresentou estratificação vertical de salinidade ou temperatura para esta campanha. Isto corrobora com observações pretéritas neste estuário (MARINS; PAULA FILHO; ROCHA, 2007; MARINS *et al.*, 2003). O que pode ser observado pela sobreposição dos dados de superfície e profundidade nas Figuras 15a e 15b.

Figura 15. Perfis de distribuição ao longo das estações de coleta de salinidade (a) e temperatura (b) em superfície (Sup) e em profundidade (Fun).



Fonte: elaborado pela autora

4.2.2. pH, Oxigênio dissolvido (OD) e Alcalinidade total (A_T)

As águas estuarinas apresentaram-se ligeiramente alcalinas com tendência à

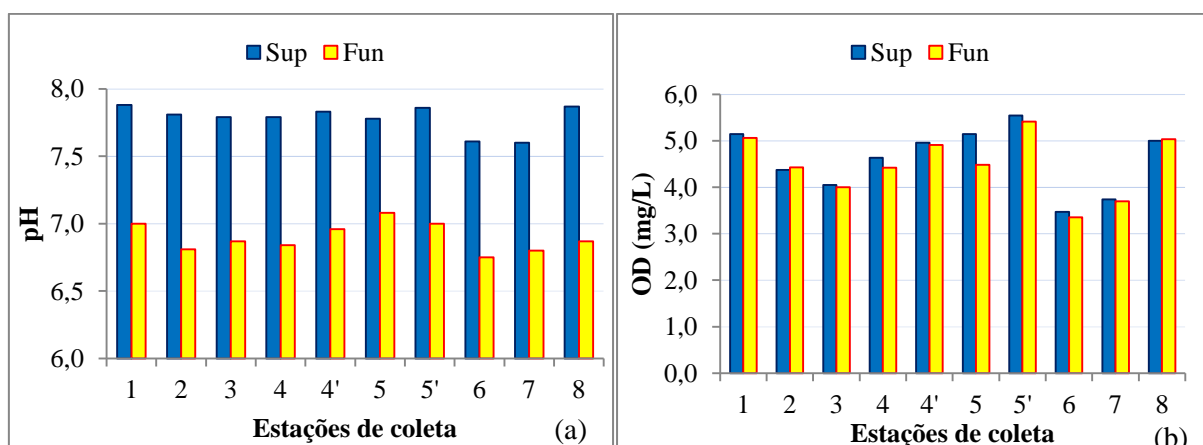
neutralidade, com pH variando de 7,6 a 7,9 (Figura 16a) com média de $7,78 \pm 0,09$, sendo os valores mais elevados de pH encontrados na região próxima à foz do estuário e em superfície, evidenciando assim a influência da intrusão marinha, uma vez que essas águas possuem pH mais alcalinos. No entanto, tal efeito pode não ter sido tão expressivo devido ao fato de que no início das atividades de campo, a maré estava em seu ponto mínimo.

Quanto ao oxigênio dissolvido, considera-se que a coluna d'água em cada ponto estava bem misturada (Figura 16b). Não houve discrepâncias verticais (com uma alta correlação entre os valores de superfície e de fundo, $\rho = 0,93$), à exceção do ponto 5, que apresentou estratificação.

Os menores teores de oxigênio dissolvido ocorreram nas estações de coleta 6 e 7, tanto em superfície, quanto em profundidade, tais pontos apresentaram características subóxicas (apresentando concentração média de O_2 de $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$). Com relação às estações de coleta do canal do Cumbe (estações 4 e 5), os teores de oxigênio dissolvido variaram de 4,63 a $5,54 \text{ mg.L}^{-1}$ para a superfície e de 4,42 a $5,41 \text{ mg.L}^{-1}$ em profundidade. Assim o canal apresentou características subóxicas à óxicas.

Segundo a Resolução CONAMA nº 357/2005 as águas do estuário do Rio Jaguaribe são classificadas como águas salinas (salinidade igual ou superior a 30) de classe I por serem destinadas à recreação e a atividades pesqueiras e de aquicultura. Assim, os níveis de OD para o estuário estavam abaixo do recomendado ($5,0 \text{ mg.L}^{-1}$) em 8 das 10 estações de coleta, tanto em superfície quanto em profundidade.

Figura 16. Perfis de distribuição ao longo das estações de coleta de pH (a) e OD (b) em superfície (Sup) e em profundidade (Fun).



Fonte: elaborado pela autora.

Os parâmetros de pH e OD (mg.L^{-1}) foram bem correlacionados e significantes em superfície ($\rho = 0,69$; $n = 10$) e em profundidade ($\rho = 0,78$; $n = 10$). As menores concentrações

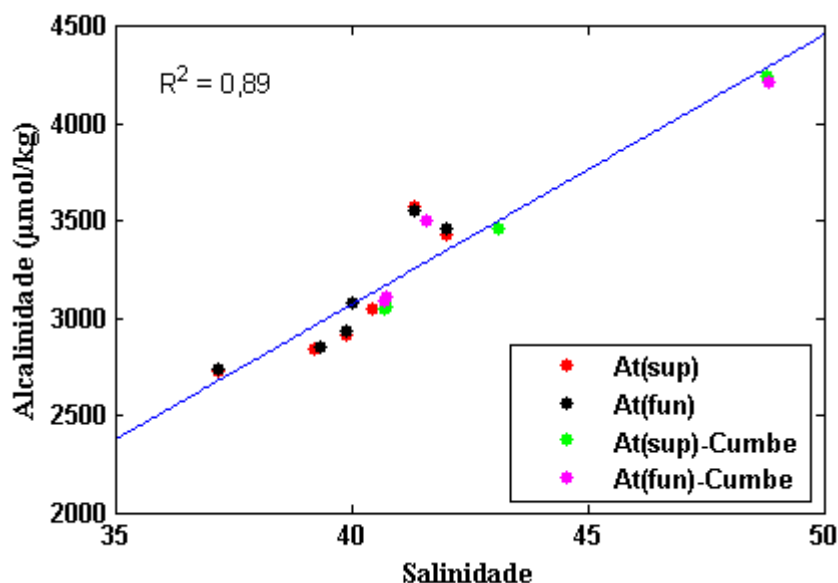
de OD foram associados aos menores valores de pH. Wallace *et al.* (2014) encontraram uma relação semelhante em sistemas estuarinos ao longo da costa atlântica norte dos EUA, relacionando características de hipóxia ($OD < 3,0 \text{ mg.L}^{-1}$) com a acidificação das águas estuarinas ($pH < 7,4$).

A alcalinidade total (A_T) variou entre $2727,79 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$ e $3576,64 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$ com média $3155,70 \pm 318,13 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$ no canal principal do estuário. No canal do Cumbe, a A_T variou entre $3050,09 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$ e $4247,55 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$ com média $3468,06 \pm 505,57 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$.

Tais valores foram mais elevados que os encontrados por Cai e Wang (1998) para estuários, localizados na Georgia (EUA), dos rios Satilla, que possui baixos valores de pH ($A_{T(\text{máxima})} \approx 2000 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$), e Altamaha, que possui valores de pH relativamente altos ($A_{T(\text{máxima})} \approx 2100 \text{ } \mu\text{mol.kg}^{-1}$).

Wolf-Gladrow *et al.* (2007) afirmam que a alcalinidade total (A_T) pode ter sua concentração afetada por fatores como a salinidade, adição ou remoção de CO_2 e fosfato, que também podem afetar o pH, modificando as concentrações das espécies iônicas usadas no cálculo da A_T . A A_T foi correlacionada positivamente à salinidade, o que é demonstrado pela correlação significativa dos dados ($\rho = 0,96$, $n = 10$) com bom ajuste dos dados à reta ($R^2 = 0,89$) que pode ser observado na Figura 17.

Figura 17. Distribuição linear da alcalinidade total com a salinidade, sendo destacado em vermelho os dados de A_T em superfície e em preto, A_T em profundidade no canal principal do estuário. Também estão destacados os dados de A_T para o canal do Cumbe, em superfície (verde) e em profundidade (em magenta).



Fonte: elaborado pela autora.

Wolf-Gladrow *et al.* (2007) afirmam ainda que, a A_T é inversamente correlacionada às

concentrações de T-PO₄. A correlação entre A_T e T-PO₄ no canal principal em superfície não foi significativa ($n = 6$; $\rho = 1,00$); já em profundidade a correlação foi positiva e significativa ($n = 6$; $\rho = 0,94$). No Canal do Cumbe, as correlações não foram significativas ($n = 4$; $\rho = 0,40$ e $\rho = 1,00$, respectivamente em superfície e em profundidade).

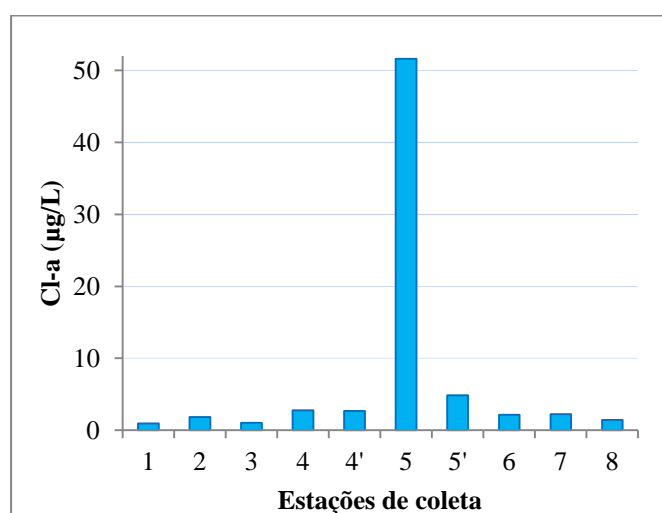
4.2.3. Clorofila *a* (Cl-*a*) e Fósforo

A variação de Cl-*a* no canal principal do estuário do Jaguaribe alcançou valores mínimo de 0,95 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e máximo de 2,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com média de $1,61 \pm 0,55 \mu\text{g.L}^{-1}$. No Canal do Cumbe o mínimo encontrado foi de 2,68 $\mu\text{g.L}^{-1}$ e o máximo encontrado foi de 51,62 $\mu\text{g.L}^{-1}$, com valor médio de $15,49 \pm 24,10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Os valores encontrados por Eschrique (2007) no canal principal do estuário foram mais elevados que os do presente estudo, tendo variado entre 1,2 e 8,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, a autora considerou o estuário como eutrofizado. Dessa forma, pode considerar-se que houve mudanças temporais na concentração de Cl-*a*.

Houve um pico de clorofila *a* observado na estação 5. A estação 5' apresentou a segunda maior concentração de Cl-*a* (4,88 $\mu\text{g.L}^{-1}$), sendo, no entanto, uma concentração muito menos expressiva que a referente à obtida durante a maré enchente. Assim, o canal do Cumbe apresentou variação significativa com a diluição causada pelo aumento da maré (Figura 18).

Figura 18. Distribuição das concentrações de clorofila *a* em superfície ao longo das estações de coleta.



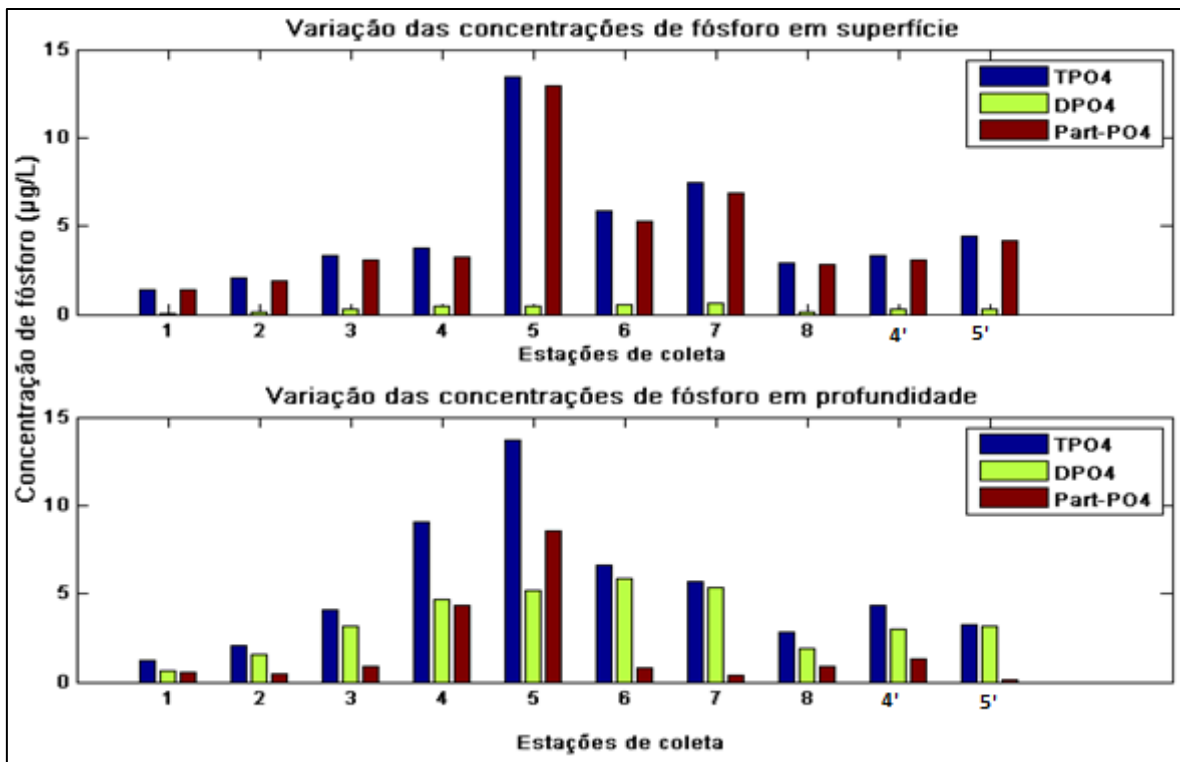
Fonte: elaborado pela autora.

Foi observado um aumento gradual das concentrações de fósforo dissolvido reativo (D-PO₄^R) de superfície e de profundidade ao longo das estações 1 a 7, sendo as menores

concentrações de fósforo encontradas na estação 1, estando junto à foz do estuário. As maiores concentrações de $D-PO_4^R$ foram encontradas nas estações 6 e 7 (Figura 19), coletadas respectivamente próximo à uma comunidade, onde não há sistema de esgotamento sanitário e, próximo à uma ilha de mangue, tais estações também apresentaram as menores concentrações de OD.

A partir dos dados obtidos de fósforo total e fósforo dissolvido, pode-se calcular a concentração de fósforo particulado ($Part-PO_4$) presente no estuário. Jordan *et al.* (2008) estimaram que mais de 90% do fósforo carregado por rios para os estuários e zonas costeiras encontra-se na forma de $Part-PO_4$. No presente trabalho, o fósforo particulado representou, em média, 93% do fósforo total em superfície.

Figura 19. Variações nas concentrações de fósforo total (T- PO_4), dissolvido reativo (D- PO_4) e particulado ($Part-PO_4$) em superfície e em profundidade entre os pontos amostrais do estuário do Rio Jaguaribe.



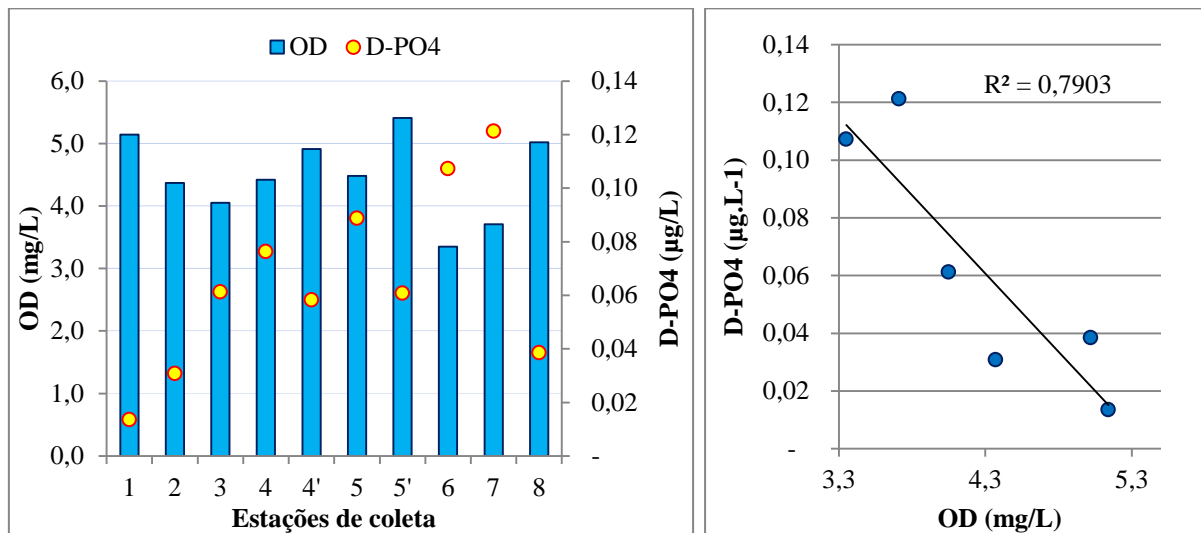
Fonte: elaborado pela autora

Considerando isoladamente as estações referentes ao canal do Cumbe, foi observado um aumento das concentrações de T- PO_4 (de 3,29 a 13,43 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em superfície; e em profundidade de 3,28 a 13,71 $\mu\text{g.L}^{-1}$) e de D- PO_4^R (de 0,26 a 0,47 $\mu\text{g.L}^{-1}$ em superfície; e em profundidade de 2,98 a 5,14 $\mu\text{g.L}^{-1}$).

Foi observada uma correlação negativa e significativa entre o OD de superfície e o D- PO_4^R de superfície do canal principal do estuário ($n = 6$, $\rho = -0,88$), satisfazendo dessa forma

o conceito do modelo clássico e simplista de ciclagem do fósforo (Gächter e Müller, 2003), onde sob condições de baixas concentrações de oxigênio, o fosfato é liberado mais facilmente na coluna d'água, estando assim em maiores concentrações (Figura 20). O mesmo não foi observado no Canal do Cumbe, cuja correlação não foi significativa ($n = 4$, $\rho = -0,60$).

Figura 20. (a) Distribuição superficial do oxigênio dissolvido (OD), e do fósforo dissolvido reativo (D-PO₄). (b) Regressão linear entre D-PO₄ e OD para o canal principal do estuário.



Fonte: elaborado pela autora

A Tabela 3 apresenta os resultados de superfície obtidos pelo presente estudo e os resultados obtidos por Eschrique (2007) em Setembro de 2005. Observa-se que não houve grandes mudanças na concentração máxima de fósforo total (T-PO₄), ainda que o limite inferior tenha sido mais elevado para o presente estudo. Quanto ao D-PO₄^R, nota-se uma diminuição das concentrações.

Tabela 6. Comparação histórica das concentrações de fosfato no estuário do Rio Jaguaribe

Referência	T-PO ₄	D-PO ₄ ^R
Eschrique (2007)	0,2 a 3,7 µg.L ⁻¹	0,04 a 2,7 µg.L ⁻¹
Presente estudo	1,41 a 3,97 µg.L ⁻¹	0,027 a 0,59 µg.L ⁻¹

Fonte: elaborado pela autora

O estuário apresentou concentrações inferiores à concentração máxima de fósforo total recomendada pela resolução CONAMA 357/2005 de 0,062 mg.L⁻¹. Ao converter as unidades para comparação (1µg.L⁻¹ = 0,001mg.L⁻¹), as concentrações médias de fósforo total em superfície e em profundidade foram de aproximadamente 0,005 mg.L⁻¹. A maior concentração observada foi na estação 5, aproximadamente 0,013 mg.L⁻¹.

4.2.4. Índice do Estado Trófico

Para classificação do índice de estado trófico, foram adotados os termos ultraoligotrófico, oligotrófico, mesotrófico, eutrófico, supereutrófico e hipereutrófico para caracterizar os estados de trofia do estuário, como proposto por Lamparelli (2004), apresentando seus respectivos limites apresentados na Tabela 4.

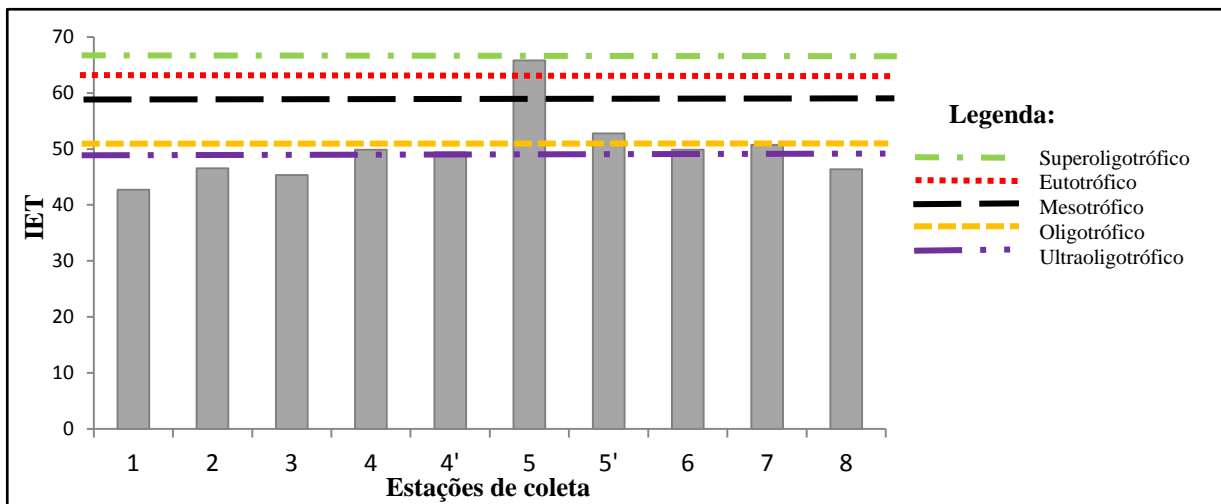
Tabela 7. Limites para diferentes níveis de estado trófico segundo o sistema de classificação proposto por Lamparelli (2004).

Nível Trófico	IET - Lamparelli(2004)
Ultraoligotrófico	$IET_{(f)} \leq 47$
Oligotrófico	$47 < IET_{(f)} \leq 52$
Mesotrófico	$52 < IET_{(f)} \leq 59$
Eutrófico	$59 < IET_{(f)} \leq 63$
Supereutrófico	$63 < IET_{(f)} \leq 67$
Hipereutrófico	$IET_{(f)} > 67$

Fonte: adaptado de Lamparelli (2004)

O $IET_{(f)}$ foi calculado para os dados do Canal do Cumbe e do canal principal do estuário. Os resultados dos cálculos e a classificação são apresentados na Figura 21.

Figura 21. Resultados dos IET obtidos no estuário do Rio Jaguaribe.



Fonte: elaborado pela autora

A análise dos $IET_{(f)}$ evidencia ambientes com diferentes níveis de trofia. As águas do canal principal do estuário (representadas pelas estações 1, 2, 3 e 8) foram classificadas como ultraoligotróficas. As estações na foz do Canal do Cumbe (4 e 4') assim como as estações próximas à comunidades ribeirinhas (6 e 7) foram classificadas como oligotróficas.

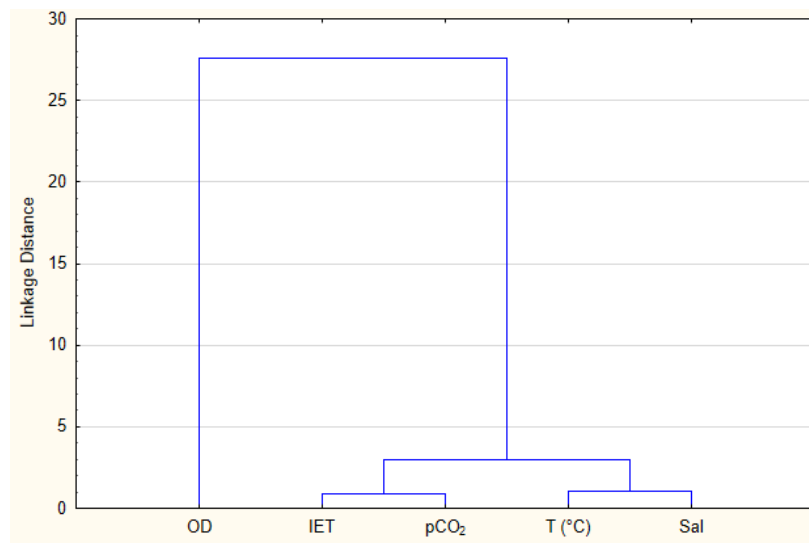
As águas de canal do Cumbe, onde há o impacto da carcinicultura, foram classificadas como supereutrólicas (estação 5) e como mesotróficas (estação 5'), a depender das condições da maré.

4.2.5. Pressão parcial de CO₂ (pCO₂)

Os dados de pCO₂ obtidos através do método indireto para o canal principal do estuário variaram de 705,95 µatm a 1927,17 µatm com média de 1176,82 ± 540,58 µatm. Dados do canal do Cumbe variaram entre 815,92 e 1406,19 µatm com média de 1057,82 ± 265,55 µatm.

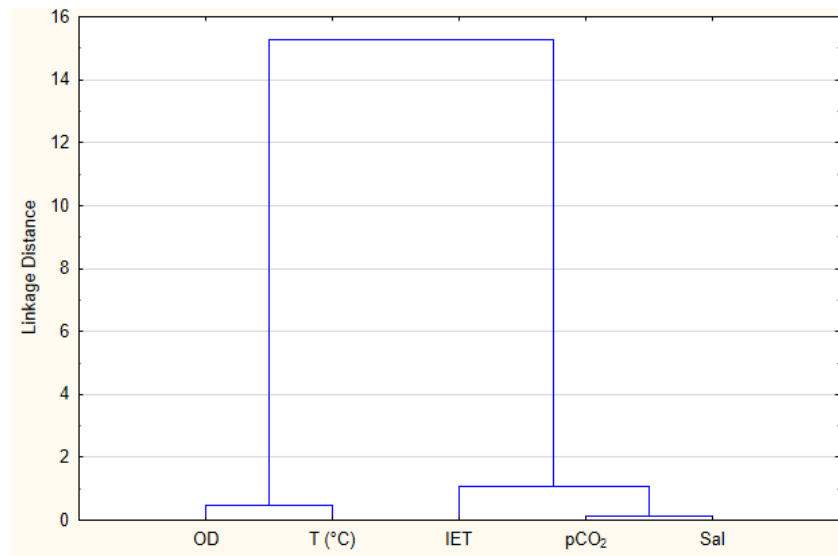
A análise de agrupamento das variáveis avaliadas durante a campanha de Novembro/2015 para o canal principal (Figura 22) mostrou a formação de alguns grupos de variáveis. O primeiro grupo contém a variável pCO₂, estando relacionada ao IET, sendo esta uma indicação de que o estado trófico foi o fator controlador da pCO₂ durante a campanha de Novembro/2015. Uma vez que o IET depende das concentrações de T-PO₄ e clorofila-*a*, é seguro dizer que a pCO₂ também está associada à essas variáveis. O segundo grupo é formado pelas variáveis salinidade e temperatura.

Figura 22. Análise de agrupamento dos dados do canal principal do estuário do Rio Jaguaribe. O eixo vertical simboliza a distância de ligação, que é inversamente proporcional à similaridade dos dados.



A análise de agrupamento dos dados do canal do Cumbe resultou em dois grupos de variáveis distintas (Figura 23). O primeiro grupo engloba o oxigênio dissolvido e a temperatura, variáveis que são geralmente inversamente correlacionadas. E o segundo grupo, onde a pCO₂ é relacionada primeiramente à salinidade, o que indica ser este o fator mais importante no controle das variações da pCO₂ no canal do Cumbe, estando ainda relacionada ao IET, demonstrando que o estado trófico tem relação com a pCO₂ presente na água.

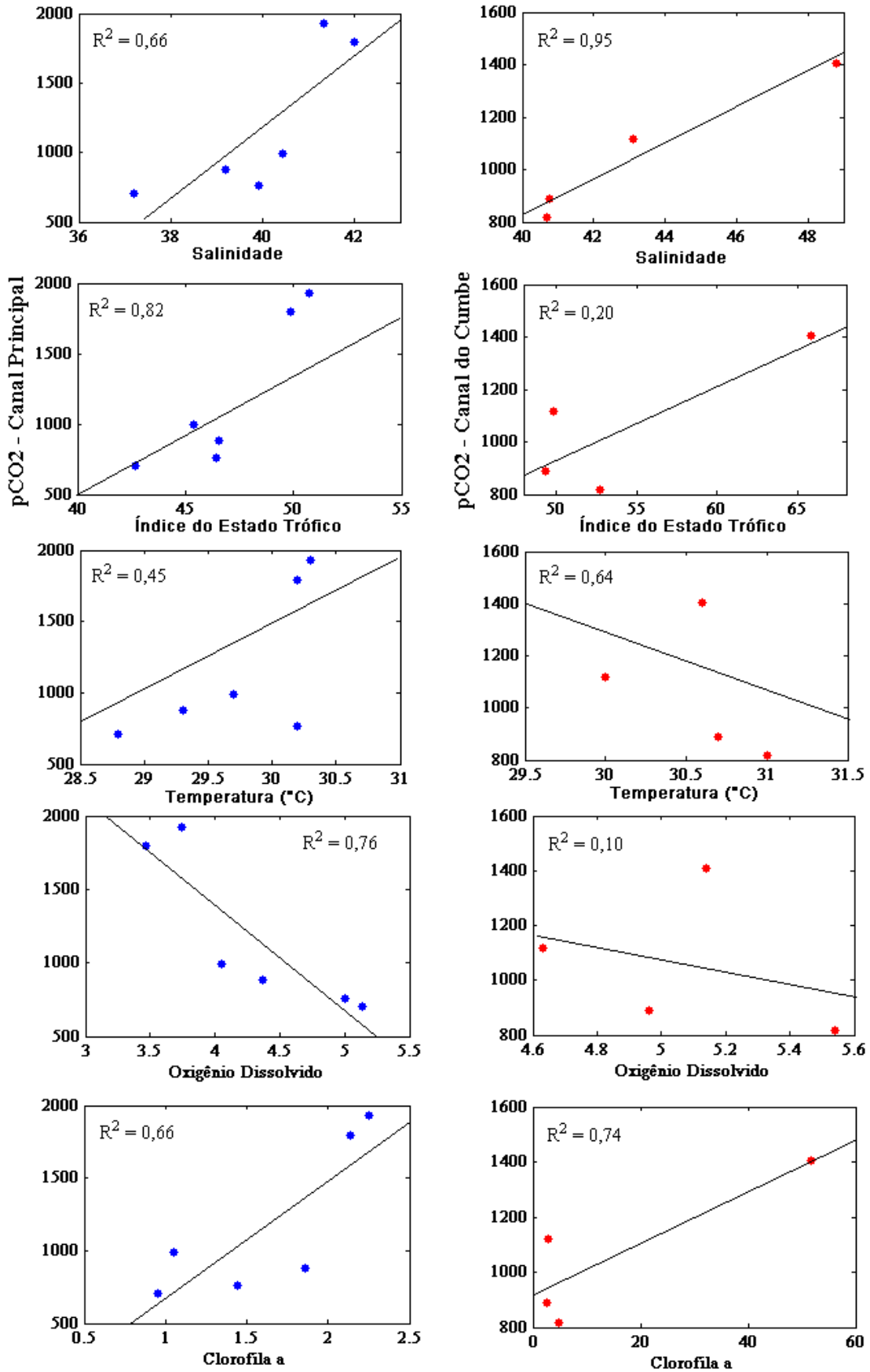
Figura 23. Análise de agrupamento dos dados do canal do Cumbe.



Fonte: elaborado pela autora.

O eixo vertical representa a distância de ligação entre as variáveis apresentadas. Assim, quanto menor a linha vertical unindo as variáveis, mais similares elas são. A partir da análise visual das Figura 22 e 23, percebe-se que a similaridade entre os dados foi mais elevada no Canal do Cumbe.

Figura 24. Distribuição da pCO₂ no canal principal do estuário e no canal do Cumbe.

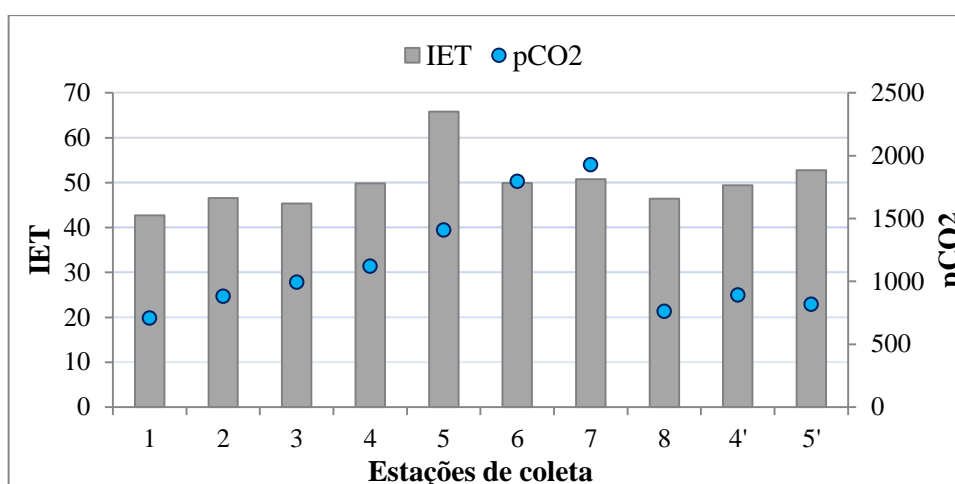


Fonte: elaborado pela autora.

Pelo ajustamento das retas, percebe-se que no canal principal do estuário, a variável mais relacionada ao controle da $p\text{CO}_2$ é o Índice do Estado Trófico ($R^2 = 0,82$). No canal do Cumbe, é a salinidade ($R^2 = 0,95$). Não houve bom ajustamento entre os dados de $p\text{CO}_2$ e temperatura para o canal principal do estuário. Em relação ao canal do Cumbe, não houve bom ajustamento entre os dados de $p\text{CO}_2$, IET e OD.

Souza (2014) encontrou uma relação direta entre o estado trófico e a concentração de $p\text{CO}_2$, quando estudando um ecossistema de água doce no Rio Grande do Sul. Apesar de serem ambientes distintos, o mesmo tipo de correlação significativa foi observado para o canal principal do estuário do Jaguaribe através do bom ajuste dos dados à reta ($R^2 = 0,82$). Os dados do canal do Cumbe apresentaram um menor ajuste à reta ($R^2 = 0,64$). A Figura 24 ilustra separadamente o comportamento dos dados do Índice do Estado Trófico e dos dados de $p\text{CO}_2$ para a campanha de Novembro/2015.

Figura 25. Distribuição dos valores do índice do estado trófico e da $p\text{CO}_2$ ao longo das estações de coleta.



Fonte: elaborado pela autora.

A distribuição da $p\text{CO}_2$ em relação à salinidade no canal principal e no canal do Cumbe seguiu um padrão inverso ao apresentado pelos resultados da campanha de Julho/2015, tendo os valores mais elevados de $p\text{CO}_2$ sido observados junto a valores mais elevados de salinidade (Figura 23).

Esse comportamento pode estar associado ao fato de que salinidades mais elevadas foram observadas nas porções mais junto à montante durante campanha de Novembro/2015, provável efeito de um balanço hídrico negativo na sub-bacia do Baixo Jaguaribe, uma vez que a precipitação foi nula durante o mês da amostragem.

Uma correlação negativa entre a clorofila *a* e a $p\text{CO}_2$ indicaria que a produtividade primária, estimada a partir da clorofila *a*, estaria atuando de forma a remover o CO_2 através de

processos de fixação realizados pelo fitoplâncton (fotossíntese), diminuindo assim a $p\text{CO}_2$ como citado por Borges e Abril (2011).

No entanto, a correlação positiva observada pode indicar que o efeito da respiração dos organismos aquáticos, liberando CO_2 , é mais intenso que o efeito da fixação do CO_2 através da fotossíntese que produz O_2 . O que pode ser confirmado pelo fato de a $p\text{CO}_2$ ter sido inversamente correlacionada à OD durante a campanha de Novembro/2015.

4.2.6. Fluxos de CO_2 (FCO_2)

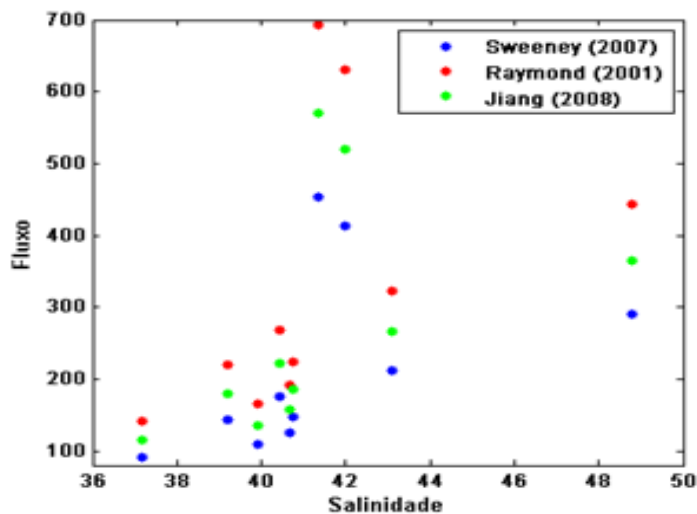
O valor de velocidade do vento a 10 m utilizado no cálculo do fluxo para a campanha de Novembro/2015 foi de $5,85\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, sendo esta uma média mensal (ACKER; LEPTOUKH, 2007). Uma vez que não foram feitas medidas de $p\text{CO}_{2(\text{AR})}$ durante a campanha de Novembro/2015, o equilíbrio atmosférico utilizado nos cálculos de fluxo foi aquele obtido durante a campanha de Julho/2015 ($397,15 \pm 3,18 \mu\text{atm}$).

Em média o canal principal do estuário emitiu $+231,08 \pm 159,89 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, enquanto o canal do Cumbe emitiu $+193,66 \pm 74,44 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$. O mínimo de emissão de CO_2 ($+99,72 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$) foi observado na estação de coleta localizada na foz do estuário, tendo esta sido a estação mais oxigenada. O pontos máximo de emissão de CO_2 foi na estação de coleta 7, emitindo $+461,45 \text{ mmol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$, tendo sido esta a estação com os menores de teores de oxigênio dissolvido e pH assim como o maior teor de fósforo dissolvido reativo.

O cálculo do fluxo através da fórmula de Raymond e Cole (2001) apresentou uma superestimação dos dados, sendo 52,72% mais elevado que os dados obtidos através da fórmula de Sweeney *et al.* (2007). A fórmula de Jiang, Cai e Wang (2008), superestimou os dados em 25,67%. A Figura 25 ilustra a distribuição de acordo com a salinidade⁸ dos dados obtidos através do emprego das três fórmulas.

⁸ É importante notar que, durante a amostragem de Novembro/2015 no estuário do Jaguaribe, as maiores salinidades são relacionadas a localizações mais à montante do estuário.

Figura 26. Comparação dos dados de fluxo para a campanha de Novembro/2015 através do uso de diferentes equações para obtenção de k .



Fonte: elaborado pela autora

4.3. Comparação entre os métodos diretos e indiretos

Os resultados de $p\text{CO}_2$ obtidos através do método indireto foram 49,5% mais elevados que os valores de $p\text{CO}_2$ obtidos através do método direto para o presente estudo, o que pode ser reflexo das diferentes condições abióticas observadas durante as duas campanhas.

Os valores de $p\text{CO}_2$ obtidos a partir do método direto ocorreram dentro de uma variação de salinidade ($\Delta S_{\text{DIRETO}} = 4,84$) menor que os valores de $p\text{CO}_2$ calculados pelo método indireto ($\Delta S_{\text{INDIRETO}} = 11,59$). Enquanto as variações de temperatura das duas campanhas não foram tão diferentes entre si ($\Delta T_{\text{DIRETO}} = 1,64^\circ\text{C}$; $\Delta T_{\text{INDIRETO}} = 2,2^\circ\text{C}$). Os fatores mais importantes no controle da $p\text{CO}_2$ da região do estuário do Jaguaribe foram a salinidade e o pH.

A Tabela 5 compara os valores máximos e mínimos de $p\text{CO}_2$ encontrados em alguns estuários ao redor do mundo incluindo os resultados obtidos no presente estudo através dos métodos diretos e indiretos. De acordo com Gao *et al.* (2007) se faz necessário comparar os valores de $p\text{CO}_2$ e não os valores de FCO_2 como forma de eliminar incertezas causadas pelo uso de diferentes valores do coeficiente de solubilidade (k).

Tabela 8. Variações mínimas e máximas de pCO₂ de alguns estuários ao redor do mundo.

Estuário (localização)	Variação de pCO ₂ (µatm)	Referências
Estuário do Scheldt (Bélgica)	500 – 8.500	Frankignoulle e Borges (2001)
Rio York (Estados Unidos)	113 – 3.467 [#]	Raymond, Bauer e Cole (2000)
AltamahaSound, SapeloSound, DoboySound (Estados Unidos) *	389,83 – 3.380,24	Jiang, Cai e Wang (2008)
Rio Loire (França)	293 – 2.705	Bozecet <i>al.</i> (2012)
Rio Capibaribe (Pernambuco, Brasil)	311 – 31.400 ^{**}	Araújo <i>et al.</i> (2013)
Rio Neuse (Carolina do Norte, Estados Unidos)	196 – 2.510	Crosswelle <i>et al.</i> (2012)
Rio Changjiang (China-Shanghai/Jiangsu)	168- 2.264	Gao <i>et al.</i> (2007)
Baía de Guanabara (Rio de Janeiro, Brasil)*	49,2 – 1.909,4	Cotovicz Jr <i>et al.</i> (2015)
Rio Jaguaribe (Pernambuco, Brasil)	432 – 1292	Noriega e Araújo (2014)
Rio Jaguaribe (Ceará, Brasil)	400,7 – 1.694,1	Presente estudo
Rio Jaguaribe (Ceará, Brasil)	705,95 – 1.927,16 ^{**}	Presente estudo

Nota: as variações de pCO₂ foram obtidas através dos valores mínimos e máximos reportados por suas respectivas referências, exceto pelos casos marcados com (*), os quais foram obtidos a partir da média dos valores máximos e mínimos dos transectos apresentados pelo estudo. [#] representa estudos cujos valores originais eram em ppmv, para simplificar o processo de comparação foi considerado que a quantidade relativa de um gás por unidade de volume (ppmv) fosse igual à sua pressão parcial (µatm), o que é verdade para gases ideais. ^{**} representa resultados obtidos a partir de medidas indiretas

Observa-se que as concentrações de pCO₂ do estuário do Rio Jaguaribe foram tão elevadas quanto as concentrações da Baía de Guanabara (RJ), área densamente habitada. Em comparação com alguns dos rios mais poluídos da Europa, destacando-se os estuários do Scheldt e do Loire, as concentrações de pCO₂ do estuário do Jaguaribe ainda foram bastante elevadas.

5. CONCLUSÃO

O treinamento com o equipamento de medição contínua de pCO₂, desenvolvido em território nacional foi um sucesso, estando a autora apta a realizar campanhas oceanográficas de investigação das concentrações de pressão parcial de CO₂.

O estuário atuou como uma fonte de CO₂ para a atmosfera durante as duas campanhas realizadas, emitindo em média $+246,09 \pm 141,65 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ pelo Canal do Amor, $+284,30 \pm 61,88 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ pelo Canal do Cumbe e $+105,11 \pm 41,30 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ pelo canal principal do estuário durante a campanha de Julho de 2015. Emitindo em média $+193,30 \pm 741,44 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ pelo Canal do Cumbe e $+231,08 \pm 159,89 \text{ mmol.m}^{-2}\text{d}^{-1}$ pelo canal principal do estuário durante a campanha de Novembro de 2015

Os valores de clorofila *a* obtidos durante a campanha de Novembro/2015 apresentaram variação devido ao efeito da diluição causada pela maré dentro do canal do Cumbe. As concentrações de fósforo total do estuário foram inferiores ao máximo recomendado pela resolução CONAMA 357/2005. O fósforo dissolvido reativo apresentou correlação inversa com os dados de oxigênio dissolvido, de modo que as maiores concentrações de fósforo foram observadas nas zonas subóxicas do estuário.

O índice do estado trófico foi correlacionado inversamente com os dados de pCO₂ do canal principal do estuário para a amostragem de Novembro/2015. Isso implica dizer que houve uma tendência de ocorrerem maiores concentrações de pCO₂ nas estações que apresentaram níveis tróficos mais elevados.

Acredita-se que os fatores mais importantes no controle da pCO₂ da região do estuário do Jaguaribe durante a amostragem com o método direto e com o método indireto sejam o índice do estado trófico e a salinidade.

A equação que mais se adequou às condições de salinidade e temperatura do Rio Jaguaribe foi a proposta por Sweeney *et al.* (2007). Os fluxos calculados através das fórmulas Raymond e Cole (2001) e Jiang *et al.* (2008) parecem estar superestimando os valores de pCO₂ quando comparados com os obtidos através da equação de Sweeney *et al.* (2007).

O estuário do Rio Jaguaribe apresentou uma diminuição dos fluxos de CO₂ para a atmosfera ao final da amostragem de Julho/2015. Podendo este ser um indicador de mudança em seu comportamento como fonte de CO₂ durante o dia, para sumidouro de CO₂ durante a noite. Tais suspeitas devem ser confirmadas com futuras campanhas diurnas a serem realizadas em ponto fixo no estuário.

REFERÊNCIAS

- ABRIL, G. *et al.* **Turbidity limits gas exchange in a large macrotidal estuary.** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 83, n. 3, p. 342-348, 2009.
- ABRIL, G. *et al.* **Technical Note: Large overestimation of pCO₂ calculated from pH and alkalinity in acidic, organic-rich freshwaters.** *Biogeosciences*. v. 12. p. 67-78. 2015.
- ACKER, J. G.; LEPTOUKH, G. **Online Analysis Enhances Use of NASA Earth Science Data.** *Eos, Trans. AGU*, v. 88. n. 2. P. 14 – 17. 2007.
- ANDRADE, J. *et al.* **Mudanças no código florestal e suas implicações nos rios semiáridos: estudo no Rio Jaguaribe – Ceará - Brasil.** *Revista Geonorte. Edição Especial 4, V.10, N.1*, p.374-378, 2014.(ISSN 2237-1419).
- ARAUJO, M. *et al.* **Nutrient Input and CO₂ Flux of a Tropical Coastal Fluvial System with High Population Density in the Northeast Region of Brazil.** *Journal of Water Resource and Protection*, v. 05, n. 03, p. 362-375, 2013.
- BAUER, J. *et al.* **The changing carbon cycle of the coastal ocean.** *Nature*, v. 504, n. 7478, p. 61-70, 2013.
- BORGES, A.; DELILLE, B.; FRANKIGNOULLE, M. **Budgeting sinks and sources of CO₂ in the coastal ocean: Diversity of ecosystems counts.** *Geophysics Research Letters*, v. 32, n. 14, 2005.
- BORGES A.V.; ABRIL, G. **Carbon Dioxide and Methane Dynamics in Estuaries**, In: Editors-in-Chief: Eric Wolanski and Donald McLusky, *Treatise on Estuarine and Coastal Science - Volume 5: Biogeochemistry*, Academic Press, Waltham, 2011, Pages 119-161, ISBN 9780080878850, 10.1016/B978-0-12-374711-2.00504-0
- BOZEC, Y. *et al.* **Seasonal dynamics of air-sea CO₂ fluxes in the inner and outer Loire estuary (NW Europe).** *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, v. 100, p. 58-71, 2012.
- BRASIL. CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA n° 357**, de 17 de março. Publicada no D.O.U. de 18/03/05 p. 58-63. 2005.
- BRASIL. IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2010. **Censo demográfico de 2010 – Resultados do Ceará.** Disponível em: <<http://cod.ibge.gov.br/232CD>>. Acesso em: 27/12/15.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Diagnóstico da atividade de carcinicultura no Estado do Ceará.** p. 240. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/0B19D3B1/DIAGDACARCINICULTURAC EARA.pdf>>. Acesso em 08/07/16.
- CAI, W. **Estuarine and Coastal Ocean Carbon Paradox: CO₂ Sinks or Sites of Terrestrial Carbon Incineration?** *Annual Review of Marine Science*, v. 3, n. 1, p. 123-145, 2011.
- CAI, W.; WANG, Y. **The chemistry, fluxes, and sources of carbon dioxide in the estuarine waters of the Satilla and Altamaha Rivers, Georgia.** *Limnology and Oceanography*, v. 43,

n. 4, p. 657-668, 1998.

CALDEIRA, K. WICKETT, M. **Oceanography: Anthropogenic carbon and ocean pH.** Nature, v. 425, n. 6956, p. 365-365, 2003.

CARLSON, R. **A trophic state index for lakes**¹. Limnology and Oceanography, v. 22, n. 2, p. 361-369, 1977.

CARVALHO, A. C. O. **Variabilidade da fugacidade do CO₂ (fCO₂) na interface oceano-atmosfera no Atlântico Equatorial.** 94p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2015.

CEARÁ. FUNCEME - Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos. Disponível em: <<http://www.funceme.br/app/calendario/produto/regioes/media/mensal>>. Acesso em: 27/12/2015.

CEARÁ. Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Perfil Básico Municipal 2015 - Fortim.** IPECE 2014. 18p. Disponível em:<http://www.ipece.ce.gov.br/publicacoes/perfil_basico/pbm-2015/Fortim.pdf>. Acesso em 02/04/2016

CEARÁ. Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Perfil Básico Municipal 2014 - Aracati.** IPECE 2015. 18p. Disponível em:<http://www.ipece.ce.gov.br/publicacoes/perfil_basico/pbm-2014/Aracati.pdf>. Acesso em 02/04/2016

CEARÁ. Instituto de Pesquisa e Estratégia Econômica do Ceará. **Perfil Básico Municipal 2015 - Itaipaba.** IPECE 2015. 17p. Disponível em:<http://www.ipece.ce.gov.br/publicacoes/perfil_basico/pbm-2015/Itaipaba.pdf>. Acesso em: 02/04/2016

CHEN, C. T. A. *et al.* **Air-sea exchanges of CO₂ in the world's coastal seas.** Biogeosciences, v. 10, p. 6509-6544, 2013.

CHEN, C.; BORGES, A. **Reconciling opposing views on carbon cycling in the coastal ocean: Continental shelves as sinks and near-shore ecosystems as sources of atmospheric CO₂.** Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, v. 56, n. 8-10, p. 578-590, 2009.

CLEMENT, C; BRICKER, S. B.; PIRHALLA, D. E. **Eutrophic Conditions in Estuarine Waters.** Em: NOAA's State of the Coast Report. Silver Spring, MD: National Oceanic and Atmospheric Administration. 2001 (on-line). Disponível em: <http://state-of-coast.noaa.gov/bulletins/html/eut_18/eut.html>. Acesso em: 27/06/16.

COSTA, B. **Distribuição de mercúrio (Hg) em sedimento, água e biota da região de influência dos efluentes da carcinicultura, na Gamboa do Cumbe – Rio Jaguaribe, Ceará, Brasil.** Dissertação (Mestrado) Universidade Federal do Ceará. Fortaleza – CE. 2009.

COTOVICZ Jr., L. *et al.* **A strong CO₂ sink enhanced by eutrophication in a tropical coastal embayment (Guanabara Bay, Rio de Janeiro, Brazil).** Biogeosciences, v. 12, n. 20,

p. 6125-6146, 2015.

CROSSWELL, J. *et al.* **Air-water CO₂ fluxes in the microtidal Neuse River Estuary, North Carolina.** Journal of Geophysical Research, v. 117, n. C8. 2012.

DIAS, F. J. S.; MARINS, R. V.; MAIA, L. P. 2005. **Modelo de funcionamento hidrológico para o estuário do rio Jaguaribe – CE.** In: X Congresso Brasileiro de Limnologia, 2005, Ilhéus – BA. In: Anais do X Congresso Brasileiro de Limnologia. São Paulo: Sociedade Brasileira de Limnologia.

DIAS, F. J. S. *et al.* **Dependência do tempo de residência da água no estuário do Rio Jaguaribe (NE, Brasil), em relação à entrada de águas marinhas e a descarga de água doce.** In: XXII Congresso Latino-Americano de Ciências do Mar, 2007, Florianópolis – SC. Disponível em <<https://www.researchgate.net/publication/238684211>>. Acesso em 19/04/2016

DIAS, F. J. S. **Hidrodinâmica das descargas fluviais para o estuário do Rio Jaguaribe (CE).** 2007. 112f. Tese (Mestrado em Ciências Marinhas Tropicais) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

DIAS, F. J. S. *et al.* **Descargas de metais particulados ao longo do estuário do rio Jaguaribe (CE) durante um ciclo de maré.** XII Congresso Brasileiro de Geoquímica e VIII International Symposium on Environmental Geochemistry, Trabalho Completo. 2009.

DICKSON, A. **An exact definition of total alkalinity and a procedure for the estimation of alkalinity and total inorganic carbon from titration data.** Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers, v. 28, n. 6, p. 609-623, 1981.

DICKSON, A. G.; MILLERO, F. J. **A comparison of the equilibrium-constants for the dissociation of carbonic-acid in seawater media.** Deep-Sea Research Part a-Oceanographic Research Papers v. 34, p. 1733-1743. 1987.

DICKSON, A.; SABINE, C.; CHRISTIAN, J. **Guide to best practices for ocean CO₂ measurements.** Sidney, BC: North Pacific Marine Science Organization, 2007. Disponível em: <http://cdiac.ornl.gov/ftp/oceans/Handbook_2007/Guide_all_in_one.pdf>. Acesso em 28/12/15

DOE, 1994. Dickson, A. G.; Goyet, C. (Eds). **Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in sea water.** ORNL/CDIAC-74.

DONEY, S. *et al.* **Ocean Acidification: The Other CO₂ Problem.** Annual Review of Marine Science. v. 1, n. 1, p. 169-192, 2009. DOI: 10.1146/annurev.marine.010908.163834

ESCHRIQUE, S. A. **Hidrogeoquímica do fósforo no estuário do Jaguaribe (CE).** 100 p. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Ciências do Mar, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2007.

ESCHRIQUE, S. A. **Estudo do balanço biogeoquímico dos nutrientes dissolvidos principais como indicador da influência antrópica em sistemas estuarinos do Nordeste e**

Sudeste do Brasil. 254 p. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.

EVANS, W.; HALES, B.; STRUTTON, P. G. **pCO₂ distributions and air-water CO₂ fluxes in the Columbia River estuary.** Estuarine, Coastal and Shelf Science, v. 117, p. 260-272. 2013.

FIGUEIRÊDO, M. *et al.* **Impactos ambientais da carcinicultura de águas interiores.** Engenharia Sanitaria e Ambiental, v. 11, n. 3, p. 231-240, 2006.

FRANKIGNOULLE, M.; BOURGE, I.; WOLLAST, R. **Atmospheric CO₂ fluxes in a highly polluted estuary (the Scheldt).** Limnology and Oceanography, v. 41, n. 2, p. 365-369, 1996.

FRANKIGNOULLE, M. *et al.* **Carbon Dioxide Emission from European Estuaries.** Science, v. 282, n. 5388, p. 434-436, 1998.

FRANKIGNOULLE, M.; BORGES, A. V. **Direct and indirect pCO₂ measurements in a wide range of pCO₂ and salinity values (The Scheldt Estuary).** Aquatic Geochemistry, v. 7, p. 267-273, 2001.

GATTUSO, J.; FRANKIGNOULLE, M.; WOLLAST, R. **Carbon and carbonate metabolism in coastal aquatic ecosystems.** Annual Review of Ecology Systematics, v. 29, n. 1, p. 405-434, 1998.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, B. **Why the phosphorus retention of lakes does not necessarily depend on the oxygen supply to their sediment surface.** Limnol. Oceanogr., v. 48, n. 2, p. 929-933, 2003.

GAO, X. *et al.* **pCO₂ and carbon fluxes across sea-air interface in the Changjiang Estuary and Hangzhou Bay.** Chinese Journal of Oceanology and Limnology, v. 26, n. 3, p. 289-295, 2008.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION (ISO). ISO 22719:2008(E). **Water quality - Determination of total alkalinity in sea water using high precision potentiometric titration.** Suíça. 2008.

INSTITUTOS NACIONAIS DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA - TRANSFERÊNCIA DE MATERIAIS CONTINENTE-OCEANO (INCT-TMCOcean). **Relatório de Acompanhamento de Projeto.** Ceará, 2013. Disponível em: < http://www.inct-tmcocean.com.br/pdfs/Boletins/12_Formulario-Relatorio-INCT-2013-v3.pdf>. Acesso em: 22/06/16.

IPCC, 2014: **Climate Change 2014: Synthesis Report.** Contribuição dos Grupos de Trabalho I, II e III para o Quinto Relatório de Avaliação do Painel Intergovernamental para Mudanças Climáticas [R.K. Pachaurie L.A. Meyer (eds.)]. IPCC, Genebra, Suíça, 151 pp.

JIANG, L.; CAI, W.; WANG, Y. **A comparative study of carbon dioxide degassing in river- and marine-dominated estuaries.** Limnology Oceanography, v. 53, n. 6, p. 2603-2615, 2008.

JOESOE, A. *et al.* **Air-water fluxes and sources of carbon dioxide in the Delaware**

Estuary: spatial and seasonal variability. Biogeosciences, v. 12, n. 20, p. 6085-6101, 2015.

JORDAN, T. *et al.* **Changes in phosphorus biogeochemistry along an estuarine salinity gradient: The iron conveyor belt.** Limnol. Oceanogr., v. 53, n. 1, p. 172-184, 2008.

LAMPARELLI, M.C. **Graus de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de monitoramento.** 238f. Tese (Doutor em Ciências na Área de Ecossistemas Terrestres e Aquáticos) – Instituto de Biociências, Universidade de São Paulo, São Paulo. 2004.

LARUELLE, G. G. *et al.* **Evaluation of sinks and sources of CO₂ in the global coastal ocean using a spatially-explicit typology of estuaries and continental shelves.** Geophysical Research Letters, v. 37, n. 15, p. n/a-n/a, 2010.

LEE, K. *et al.* **The universal ratio of boron to chlorinity for the North Pacific and North Atlantic oceans.** Geochimica et Cosmochimica Acta. v. 74, p. 1801 - 1811. 2010. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2009.12.027>

Le QUÉRÉ, C. *et al.* **Global Carbon Budget 2015.** Earth Syst. Sci. Data, v. 7, n. 2, p. 349-396, 2015. DOI: 10.5194/essd-7-349-2015.

MAIA, R. P. **Planície fluvial do Rio Jaguaribe: evolução geomorfológica, ocupação e análise ambiental.** Dissertação (Mestrado). Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará. Fortaleza - CE. 161 p. 2005.

MARINS, R. *et al.* **Efeitos da açudagem no Rio Jaguaribe.** Ciência Hoje, v. 33, n. 197, p. 66-70, 2003.

MARINS, R.; PAULA FILHO, F.; ROCHA, C. **Geoquímica de fósforo como indicadora da qualidade ambiental e dos processos estuarinos do Rio Jaguaribe - costa nordeste oriental brasileira.** Química Nova, v. 30, n. 5, p. 1208-1214, 2007.

MEHRBACH, C. *et al.* **Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure.** Limnol. Oceanogr. 18, 897-907. 1973.

MEIRELES, A. J. A. *et al.* **Impactos ambientais decorrentes das atividades da carcinicultura ao longo do litoral cearense, Nordeste do Brasil.** Mercator - Revista de Geografia da UFC. v. 6, n. 12. 2007.

MILLERO, F. *et al.* **The internal consistency of CO₂ measurements in the equatorial Pacific.** Marine Chemistry, v. 44, n. 2-4, p. 269-280, 1993.

MORAIS, J. *et al.* **Erosão costeira em praias adjacentes à desembocaduras fluviais: O caso de Pontal de Maceió, Ceará, Brasil.** RGCI, v. 8, n. 2, p. 61-76, 2008.

NIGHTINGALE, P. D. **Measurements of air-sea gas transfer during an open ocean algal bloom.** Geophysical Research Letters, v. 27, n. 14, p. 2117-2120, 2000.

NORIEGA, C.; ARAUJO, M. **Carbon dioxide emissions from estuaries of northern and northeastern Brazil.** Scientific Reports, v. 4, p. 6164, 2014.

PAULA, D. P.; MORAIS, J. O.; PINHEIRO, L. S. **Análise geoambiental do estuário do rio Jaguaribe-CE: tensores naturais e antrópicos**. In: Simpósio Nacional de Geomorfologia, 6, 2006, Goiânia-GO. Anais do VI Simpósio Nacional de Geomorfologia. 2006.

PIERROT, D. *et al.* **Recommendations for autonomous underway pCO₂ measuring systems and data-reduction routines**. Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography, v. 56, n. 8-10, p. 512-522, 2009.

QUERINO, C.; MOURA, M.; QUERINO, J. **Impacto do desmatamento de uma área de mangue no albedo superficial**. Revista Brasileira de Meteorologia, v. 28, n. 4, p. 401-408, 2013.

RAYMOND, P.; BAUER, J.; COLE, J. **Atmospheric CO₂ evasion, dissolved inorganic carbon production, and net heterotrophy in the York River estuary**. Limnol. Oceanogr., v. 45, n. 8, p. 1707-1717, 2000.

RAYMOND, P. A.; COLE, J. J. **Gas exchange in rivers and estuaries: choosing a gas transfer velocity**. Estuaries 24: 312-317.2001.

ROBBINS, L. L. *et al.* **CO₂calc - A user-friendly seawater carbon calculator for Windows, Max OS X, and iOS (iPhone)**. U.S. Geological Survey Open-File Report 2010-1280.17 p. 2010.

SIEGENTHALER, U. SARMIENTO, J. L. **Atmospheric carbon dioxide and the ocean**. Nature, v. 365, n. 6442, p. 119-125, 1993.

SOUZA, R.S. **Emissão de gases de carbono em ecossistemas aquáticos subtropicais continentais: de padrões locais a mudanças climáticas**. 193f. Tese (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2014.

SILVA, G.; MENDES, K. P.; da SILVA, D. F. **Uso de análise de ondeleta para identificação de ciclos e períodos de eventos extremos na sub-bacia hidrográfica do Baixo Jaguaribe (CE)**. Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia (CONTECC). 2015.

SWEENEY, C. *et al.* **Constraining global air-sea gas Exchange for CO₂ with recent bomb ¹⁴C measurements**. Global Biogeochemical Cycles, v.21, 2007.

TAKAHASHI, T. *et al.* **Climatological mean and decadal change in surface ocean pCO₂ and net sea-air CO₂ flux over the global oceans**. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, v. 56, n. 11, p. 2075-2076, 2009.

TAKAHASHI, T. *et al.* **Seasonal Variation of CO₂ and Nutrients in the High-Latitude Surface Oceans: A Comparative Study**. Global Biogeochemical Cycles. v. 7. p. 843-878. 1993.

TOLEDO Jr., A.P. *et al.* **A aplicação de modelos simplificados para a avaliação de processo da eutrofização em lagos e reservatórios tropicais**. In: Anais do 12º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária. Camboriú, Associação Brasileira de Engenharia Sanitária.

Camboriú (SC) 34p. 1983.

TOMINAGA, Y.; STATHOPOULOS, T. **Turbulent Schmidt numbers for CFD analysis with various types of flowfield**. Atmospheric Environment. v. 41, p. 8091-8099. 2007. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.06.054

TRIOLA, M. **Introdução à estatística: Atualização da Tecnologia**. Tradução . Rio de Janeiro (RJ): LTC, 2008.

VARELA, R.; MASSA, I. **Concentración de clorofila a, feopigmentos y material em suspension em laguna de Raya, Islã de Margarita, Venezuela**. Fundacion La Salle de Ciências Naturales, n. 105, 34-43p. 2006.

WALLACE, R. B. *et al.* **Coastal ocean acidification: The other eutrophication problem**. Estuarine, Coastal and Shelf Science. v. 148. p. 1-13. 2014.

WANNINKHOF, R.H. **Relationship between wind speed and gas exchange over the ocean**. Journal Geophysical Research, v.97, p.7373-7382, 1992.

WEISS, R.F. **CO₂ in water and seawater : the solubility of a non-ideal gas**. Marine Chemistry, v.2, p.203-215, 1974.

WEISS, R.F.; PRICE, B.A. **Nitrous oxide solubility in water and seawater**. Marine Chemistry, v.8, p.347-359, 1980.

WOLF-GLADROW, D.A. *et al.* **Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes**. Marine Chemistry. 2007. doi:10.1016/j.marchem.2007.01.006